



Carla Sofia da Silva Duque

Licenciada em Energia e Ambiente

Estudo de Materias Termoeléctricos de Filme Fino

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energias Renováveis – Conversão Elétrica e Utilização Sustentável

Orientador: [Isabel Ferreira, Professor Auxiliar, FCT, UNL]

Co-orientador: [Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar, FCT, UNL]

Júri:

Presidente: Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto

Arguente: Doutora Joana Filipa Quintino Loureiro

Vogais: Doutora Isabel Maria Mercês Ferreira

Doutor Mário Fernandes da Silva Ventim Neves



[Setembro de 2012]

Carla Sofia da Silva Duque

Licenciada em Energia e Ambiente

Estudo de Materias Termoeléctricos de Filme Fino

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energias Renováveis – Conversão Elétrica e Utilização Sustentável

Orientador: [Isabel Ferreira, Professor Auxiliar, FCT, UNL]

Co-orientador: [Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar, FCT, UNL]

Júri:

Presidente: Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto

Arguente: Doutora Joana Filipa Quintino Loureiro

Vogais: Doutora Isabel Maria Mercês Ferreira

Doutor Mário Fernandes da Silva Ventim Neves

[Setembro de 2012]

Copyright © Carla Sofia da Silva Duque, 2012

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Tese redigida segundo a antiga ortografia

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com o auxílio e dedicação de várias pessoas, de distintas áreas, às quais devo os meus sinceros agradecimentos, pois sem eles, este trabalho não teria sido tão interessante e estimulante para mim.

Inicialmente gostaria de agradecer à Professora Doutora Isabel Ferreira, por ter aceite ser minha orientadora mesmo sem me conhecer o suficiente, por todo o apoio, paciência, motivação e interesse demonstrados ao longo destes meses.

Ao Professor Doutor Mário Ventim Neves, co-orientador, por toda a ajuda e interesse demonstrado, principalmente por ter aceite ser meu co-orientador quando o prazo de inscrições estava muito próximo do fim.

O meu muito obrigado à Adriana Nogueira, por todo o apoio demonstrado e a ajuda despendida ao longo de todo o meu trabalho, sem ela acho que ainda hoje andaria meio perdida, por tudo isto e muito mais o meu muito obrigado.

A todas as pessoas do CENIMAT, CEMOP e DCM que de alguma forma me ajudaram e ensinaram, o meu muito obrigado.

A todos os meus amigos mais queridos que são tudo para mim, que me aturam durante as minhas neuras e que sempre estão presentes para mim.

Por último e mais importante aos meus pais e à minha irmã, por serem o meu pilar, pelo apoio e ajuda demonstrado, sem eles nada disto seria possível, por terem sempre acreditado em mim, mesmo quando eu não o fazia e porque sempre me incentivarem a ir mais longe, a conseguir mais.

A todos os que não mencionei e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho o meu muito obrigado.

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido com o intuito de estudar e desenvolver materiais de filme fino com propriedades termoelétricas com vista a sua aplicação em dispositivos de conversão termoelétrica.

Para o desenvolvimento destes materiais foram estudadas as seguintes ligas: óxido de vanádio - V_2O_5 ; óxido de tântalo - Ta_2O_5 ; óxido de tungsténio - WO_3 ; óxido de estanho - SnO ; óxido de níquel - NiO . Estas ligas foram agrupadas em diferentes estruturas V_2O_5 / Ta_2O_5 ; WO_3 / SnO ; NiO / V_2O_5 . Estes materiais foram depositados, em vidro corning, utilizando duas técnicas de deposição, a evaporação térmica resistiva e a evaporação térmica assistida por canhão de electrões.

Todas as amostras, foram realizadas com o objectivo de se estudar as suas propriedades eléctricas, termoelétricas, ópticas, estruturais e morfológicas em função da temperatura de recozimento e da espessura depositada. As técnicas de caracterização utilizadas para isto foram as seguintes: perfilometria, avaliação do efeito de Hall, medição do potencial termoelétrico, difracção de raio X, microscopia electrónica de varrimento (*SEM*), espectroscopia do visível e infravermelho próximo e condutividade em função da temperatura.

Os resultados obtidos permitem verificar qual a influência da espessura e da temperatura de recozimento para as diferentes estruturas estudadas. Entre as principais conclusões pode-se destacar que a estrutura de WO_3 / SnO é, de todas as estudadas, a que apresenta melhores resultados tendo em vista o objectivo do trabalho, isto para uma temperatura de recozimento de $600^\circ C$, o que nos indica a influência/importância da temperatura de recozimento nas propriedades dos filmes. Foi também realizado um estudo sobre a influência da espessura das diferentes ligas sobre as propriedades do filme.

ABSTRACT

This work was developed in order to study and develop thin film materials with thermoelectric properties envisaging its application in thermoelectric conversion devices.

For the development of these materials were studied the following compounds: Vanadium oxide – V_2O_5 ; Tantalum oxide – Ta_2O_5 ; Tungsten oxide – WO_3 ; *Tin(II) oxide* (stannous oxide) – SnO ; nickel oxide – NiO . These alloys were grouped into different structures V_2O_5 / Ta_2O_5 , WO_3 / SnO , NiO / V_2O_5 . These materials were deposited on Corning glass, using two deposition techniques, the resistive thermal evaporation and electron beam gun evaporation.

All samples were made in order to study their electrical, thermoelectric, optical, structural and morphological proprieties depending on tannealing temperature and thickness deposited. The characterization techniques used for this were as follows: profilometry, Hall Effect, thermoelectric potential measurement, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, visible and near-infrared spectroscopy, conductivity as a function of temperature.

The results obtained allow checking the influence of the thickness and the annealing temperature for the different structures studied. The results lead to the conclusion that the structure of WO_3/SnO annealed at temperature of $600^{\circ}C$ shows the better results concernring the objective of the present work. The obtained results also show the influence / importance of the annealing temperature on the properties of the films. It was also made a study on the influence of the thickness of different alloys on the properties of the film.

SIMBOLOGIA E ACRÓNIMOS

AC – Corrente Alternada;

AFM – *Atomic Force Microscopy*, Microscopia de Força Atómica;

Bi_2Te_3 – Telureto de Bismute;

CEMOP – Centro de Excelência de Microelectrónica e Optoelectrónica de Processos;

CENIMAT – Centro de Investigação em Materiais;

DC – Corrente Contínua;

DCM – Departamento de Ciências dos Materiais;

DRX – Difracção de Raios-X;

Mo – Molibdénio;

NiO – Óxido de Níquel;

PF – Coeficiente de Performasse;

Sb_2Te_3 – Telureto de Antimónio;

SEM – *Scanning Electron Microscopy*, Microscopia Electrónica de Varrimento;

SnO – Óxido de Estanho;

Ta_2O_5 – Óxido de Tântalo;

V_2O_5 – Óxido de Vanádio;

W – Tungsténio;

WO_3 – Óxido de Tungsténio.

ÍNDICE GERAL

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Simbologia e Acrónimos	iv
Índice Geral.....	v
Índice de Tabelas	vii
Índice de Figuras.....	viii
1. Objectivos	11
2. Introdução	12
2.1 Termoelectricidade	12
2.1.1 Efeito de Seebeck	12
2.1.2 Efeito de Peltier	14
2.1.3 Efeito de Thomson.....	15
2.2 Dispositivos Termoeléctricos.....	16
2.2.1 Constituição.....	16
2.2.2 Funcionamento e Características	17
2.2.3 Vantagens e Desvantagens.....	18
2.2.4 Aplicações.....	19
2.3 Dispositivos termoeléctricos de filme fino	20
2.3.1 Materiais termoeléctricos	20
3. Descrição Experimental: Processos de Deposição	22
3.1 Preparação dos substratos	22
3.2 Deposição de filmes finos.....	22
3.2.1 Evaporação térmica assistida por canhão de electrões	23
3.2.2 Evaporação térmica resistiva.....	25
4. Descrição Experimental: Caracterização	28
4.1 Perfilometria.....	28
4.2 Caracterização Óptica.....	29
4.3 Caracterização Eléctrica	31
4.3.1 Efeito de Hall	31
4.3.2 Condutividade em função da temperatura	32
4.3.3 Potencial Termoeléctrico.....	34

4.4	Caracterização Estrutural	35
4.4.1	Difracção de Raios-X.....	35
4.5	Caracterização morfológica.....	36
4.5.1	Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	36
5.	Apresentação e Discussão dos Resultados.....	39
5.1	Aspecto visual das amostras	40
5.1.1	WO ₃ /SnO	40
5.1.2	NiO/V ₂ O ₅	41
5.1.3	V ₂ O ₅ /Ta ₂ O ₅	43
5.2	Propriedades Ópticas	44
5.2.1	Transmitância/Reflectância.....	44
5.2.2	Hiato óptico	49
5.2.3	V ₂ O ₅ /Ta ₂ O ₅	51
5.3	Propriedades Eléctricas	52
5.3.1	Efeito de Hall	52
5.3.2	Condutividade em função da temperatura.....	55
5.3.3	Ensaio Termoeléctricos.....	60
5.4	Seleção das melhores amostras.	65
5.5	Caracterização Estrutural – DRX.....	66
5.6	Caracterização Morfológica – SEM.....	70
6.	Conclusões e Sugestões.....	74
7.	Referências Bibliográficas.....	78
Anexo A – Espectros de transmitância das amostras de WO ₃ /SnO em função da temperatura de recozimento.....		81
Anexo B – Espectros de Reflectâncias das amostras de WO ₃ /SnO em função da temperatura de recozimento.....		82
Anexo C – Espectros de transmitância das amostras de NiO/V ₂ O ₅ em função da temperatura de recozimento.....		83
Anexo D – Espectros de reflectância das amostras de NiO/V ₂ O ₅ em função da temperatura de recozimento.....		84
Anexo E – Espectros de transmitância das amostras de V ₂ O ₅ /Ta ₂ O ₅ em função da temperatura de recozimento.....		85
Anexo F – Espectros de reflectância das amostras de V ₂ O ₅ /Ta ₂ O ₅ em função da temperatura de recozimento.....		86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1: Tabela resumo da variação de espessura das amostras de WO_3/SnO .	40
Tabela 5.2: Tabela resumo da variação de espessura das amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$.	41
Tabela 5.3: Tabela resumo da variação de espessura das amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$.	43
Tabela 5.4: Tabela resumo do hiato energético das amostras de WO_3/SnO em função da temperatura de recozimento e da espessura.	50
Tabela 5.5: Tabela resumo do hiato energético das amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ em função da temperatura de recozimento e da espessura.	51
Tabela 5.6: Tabela resumo do hiato energético das amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ em função da temperatura de recozimento e da espessura.	52
Tabela 5.7: Tabela resumo dos resultados obtidos no ensaio de efeito de Hall para as amostras de WO_3/SnO em função da temperatura de recozimento e da espessura.	53
Tabela 5.8: Tabela resumo dos resultados obtidos no ensaio de efeito de Hall para as amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ em função da temperatura de recozimento e da espessura.	54
Tabela 5.9: Tabela resumo dos resultados obtidos no ensaio de efeito de Hall para as amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ em função da temperatura de recozimento e da espessura.	55
Tabela 5.10: Tabela resumo da energia de activação e condutividade das amostras de WO_3/SnO em função da temperatura de recozimento e da espessura.	57
Tabela 5.11: Tabela resumo da energia de activação e condutividade das amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ em função da temperatura de recozimento e da espessura.	59
Tabela 5.12: Tabela resumo da energia de activação e condutividade das amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ em função da temperatura de recozimento e da espessura.	60
Tabela 5.13: Tabela resumo dos diferentes ensaios termoelectricos realizados para as amostras de WO_3/SnO (com $\Delta T = 15^\circ\text{C}$) em função da temperatura de recozimento e da espessura.	62
Tabela 5.14: Tabela resumo dos diferentes ensaios termoelectricos realizados para as amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ (com $\Delta T = 15^\circ\text{C}$) em função da temperatura de recozimento e da espessura.	63
Tabela 5.15: Tabela resumo dos diferentes ensaios termoelectricos realizados para as amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ (com $\Delta T = 15^\circ\text{C}$) em função da temperatura de recozimento e da espessura.	64
Tabela 5.16: Tabela resumo dos coeficientes de performasse e dos coeficientes de Seebeck para as diferentes amostras.	66
Tabela 6.1: Tabela conclusiva, onde são apresentados as melhores amostras e as suas propriedades termoeléctricas.	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Processos de transformação directa de energia envolvidos na termoelectricidade.....	12
Figura 2.2: Dois materiais diferentes unidos nas extremidades e mantidos a diferentes temperaturas. ²	12
Figura 2.3: Demonstração do efeito de Seebeck. ³	13
Figura 2.4: Demonstração do efeito de Peltier. ⁶	14
Figura 2.5: Constituição de uma célula de Peltier. ¹	16
Figura 2.6: Esquema de um gerador termoelectrico. ⁹	17
Figura 2.7: Exemplo de uma aplicação de um gerador termoelectrico, que produz electricidade a partir dos resíduos de escape. ⁹	19
Figura 2.8: Relógio de pulso Watch14 Seiko. ⁹	20
Figura 3.1: Esquema do sistema de evaporação térmica assistida por canhão de electrões. ¹²	23
Figura 3.2: Esquema do processo de evaporação térmica resistiva. ¹⁹	26
Figura 4.1: Perfilómetro existente no CENIMAT.	28
Figura 4.2: Esquema de funcionamento do Perfilómetro. ²²	29
Figura 4.3: Espectrofotómetro existente na câmara escura do CEMOP.	29
Figura 4.4: Medidor de resistividade e de efeito de Hall existente no CENIMAT.	31
Figura 4.5: Método de Van der Pauw para medir as duas resistências características ²⁴	32
Figura 4.6: Criostato, existente no CENIMAT, onde se realizaram as medições de condutividade....	33
Figura 4.7: Configuração dos contactos de alumínio depositados nas amostras.....	33
Figura 4.8: Montagem experimental, para avaliar o potencial termoeléctrico, existente no DCM.....	34
Figura 4.9: Fotografia e termografia de uma das amostras com contactos de alumínio em cima de dois módulos de Peltier.	35
Figura 4.10: A difração de raios-X do ponto de vista de Bragg. ²⁵	36
Figura 4.11: Tipos de sinal gerados entre o feixe de electrões e a amostra ²⁷	37
Figura 4.12: Trajecto dos electrões no SEM. ²⁸	38
Figura 5.1: Paramentros utilizados no recozimento das amostras.	39
Figura 5.2: Fotografias das amostras de WO ₃ / SnO em função da temperatura de recozimento e da espessura de deposição a) Amostra C.C1/E11; b) Amostra C.C2/E12; c) Amostra C.C3/E14 e d) Amostra C.C4/E15.....	41
Figura 5.3: Fotografias das amostras de NiO/V ₂ O ₅ em função da temperatura de recozimento e da espessura de deposição a) C.C7/E9; b) C.C8/E7; c) C.C9/E8; d) C.C10/E10; e) C.C11/E13.	43
Figura 5.4: Fotografias das amostras de V ₂ O ₅ /Ta ₂ O ₅ em função da temperatura de recozimento e da espessura de deposição a) C.E1/C13; b) C.E2/C14; c) C.E3/C15; d) C.E4/C16.	44
Figura 5.5: Espectros de transmitância das amostras de WO ₃ /SnO a) amostras não recozidas (N) e b) amostras recozidas a 600°C (R3).	45
Figura 5.6: Espectros de reflectância das amostras de WO ₃ /SnO a) amostras não recozidas e b) amostras recozidas a 600°C	46

Figura 5.7: Espectros de transmitância das amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ a) amostras sem recozimento e b) amostras recozidas a 600°C	47
Figura 5.8: Espectros de transmitância das amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ a) amostras sem recozimento e b) amostras recozidas a 600°C	47
Figura 5.9: Espectros de transmitância das amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$. a) amostras sem recozimento; b) amostras recozida recozida a 600°C	48
Figura 5.10: Espectros de reflectância das amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ das amostras sem recozimento e recozidas a 600°C	49
Figura 5.11: Variação da condutividade em função da temperatura para as amostras com um recozimento de 600°C (R3).	56
Figura 5.12: Variação da condutividade em função da temperatura para as amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ sem recozimento (N).	58
Figura 5.13: Espectros de difracção de raio-X, para a amostra C.C2/E12 R3 (menor espessura de WO_3).	67
Figura 5.14: Espectros de difracção de raio-X, para a amostra C.C3/E14 R3 (maior espessura de WO_3).	67
Figura 5.15: Espectros de difracção de raio-X, para a amostra C.C4/E15 R3 (maior espessura de SnO).	68
Figura 5.16: Espectros de difracção de raio-X, para a amostra C.E1/C13 R2 (aumento de V_2O_5). ..	69
Figura 5.17: Imagens obtidas por SEM, para a amostra C.E1/C13 R2 ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$) a) com uma apiação de 50.00KX; b) com uma apiação de 100.00KX.	70
Figura 5.18: Imagens obtidas por SEM para a amostra C.C2/E12 R3 (WO_3/SnO) a) com uma apiação de 20.00KX; b) com uma apiação de 50.00KX; c) com uma apiação de 100.00KX.	71
Figura 5.19: Imagens obtidas por SEM, para a amostra C.C3/E14 R3 (WO_3/SnO) a) com uma apiação de 20.00KX; b) com uma apiação de 50.00KX; c) com uma apiação de 100.00KX.	72
Figura 5.20: Imagens obtidas por SEM, para a amostra C.C4/E15 R3 (WO_3/SnO) a) com uma apiação de 20.00KX; b) com uma apiação de 50.00KX; c) com uma apiação de 100.00KX.	73
Figura 8.1: Espectros de transmitância das amostras de WO_3/SnO recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. a) Amostra C.C1/E11; b) Amostra C.C2/E12; c) Amostra C.C3/E14 e d) Amostra C.C4/E15.....	81
Figura 8.2: Espectros de reflectancia das amostras de WO_3/SnO recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. a) Amostra C.C1/E11; b) Amostra C.C2/E12; c) Amostra C.C3/E14 e d) Amostra C.C4/E15	82
Figura 8.3: Espectros de transmitância das amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. a) Amostra C.C7/E9; b) Amostra C.C8/E7; c) Amostra C.C9/E8; d) Amostra C.C10/E10 e e) C.C11/E13.....	83
Figura 8.4: Espectros de reflectância das amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. a) Amostra C.C7/E9; b) Amostra C.C8/E7; c) Amostra C.C9/E8; d) Amostra C.C10/E10 e e) Amostra C.C11/E13.	84

Figura 8.5: Espectros de transmitância das amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. **a)** Amostra C.E1/C13; **b)** Amostra C.E2/C14; **c)** Amostra C.E3/C15 e **d)** Amostra C.E4/C16.....85

Figura 8.6: Espectros de reflectância das amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. **a)** Amostra C.E1/C13; **b)** Amostra C.E2/C14; **c)** Amostra C.E3/C15 e **d)** Amostra C.E4/C16.....86

1. OBJECTIVOS

Este trabalho teve como objectivo principal, o estudo e o desenvolvimento de dispositivos termoeléctricos de filme fino, produzidos por evaporação térmica resistiva e por evaporação térmica assistida por canhão de electrões.

Para a realização do objectivo proposto anteriormente foram estudadas as seguintes ligas: óxido de vanádio - V_2O_5 ; óxido de tântalo - Ta_2O_5 ; óxido de tungsténio - WO_3 ; óxido de estanho - SnO ; óxido de níquel - NiO . Estas ligas foram agrupadas em diferentes estruturas V_2O_5 / Ta_2O_5 ; WO_3 / SnO ; NiO / V_2O_5 , sendo o V_2O_5 e o SnO depositados por evaporação térmica resistiva, enquanto, os restantes materiais foram depositados por evaporação térmica assistida por canhão de electrões. Existem, na actualidade bastantes estudos sobre dispositivos termoeléctricos de filme fino, sendo que, a grande maioria destes dispositivos são produzidos utilizando outros tipos de materiais.

As propriedades dos filmes foram estudadas em função da sua temperatura de recozimento e da espessura. As técnicas de caracterização utilizadas para determinar as propriedades dos filmes produzidos foram as seguintes: perfilometria; espectroscopia de ultravioleta, visível e infravermelho; efeito de Hall; condutividade em função da temperatura; avaliação do potencial termoeléctrico; difracção de raios-X; e microscopia electrónica de varrimento.

Este trabalho experimental pode ser dividido em duas partes distintas, inicialmente as amostras foram depositadas, nesta etapa foram realizadas quinze deposições por evaporação térmica resistiva e quinze por evaporação térmica assistida por canhão, sendo que, no caso do SnO e do Ta_2O_5 , uma amostra de cada foi rejeitada, por apresentar erros. A segunda parte consiste na caracterização das amostras, todas as amostras foram sujeitas a todas as técnicas de caracterização, com excepção para a difracção de raio-X e a microscopia electrónica de varrimento, pois, estas técnicas só foram aplicadas às amostras que apresentaram melhores resultados. Estas etapas foram realizadas em simultâneo e com um tempo de duração de aproximadamente seis meses.

2. INTRODUÇÃO

A energia manifesta-se de várias formas, está associada a todos os objectos e a todas as actividades. Sem energia nada acontece, esta pode ser qualificada como energia cinética, energia potencial gravítica, energia radiante, energia eléctrica ou energia térmica consoante os efeitos que produz e as fontes de onde provém. Sendo que, neste projecto serão abordadas as transformações entre a energia eléctrica e a térmica.

2.1 Termoelectricidade

A Termoelectricidade estuda os fenómenos de transformação directa de energia térmica em energia eléctrica e vice-versa.

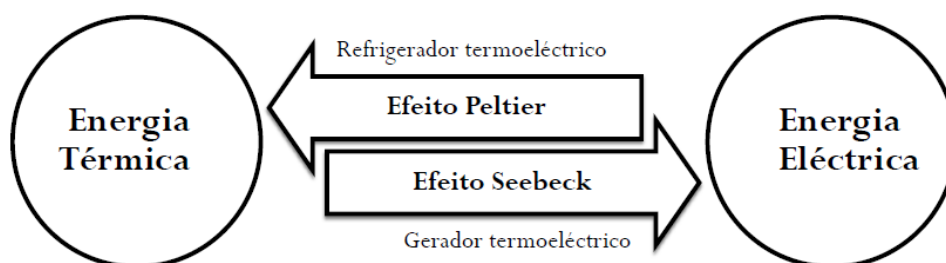


Figura 2.1: Processos de transformação directa de energia envolvidos na termoelectricidade.

2.1.1 Efeito de Seebeck

O efeito Seebeck foi descoberto em 1821 por Thomas Johann Seebeck, no seu laboratório em Berlim, ao observar que, num circuito fechado formado por dois condutores diferentes, ocorre uma circulação de corrente, enquanto existir uma diferença de temperatura entre as suas junções. [1]

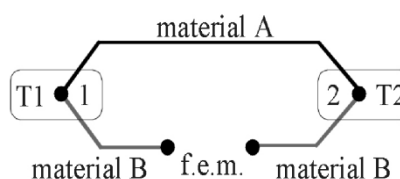


Figura 2.2: Dois materiais diferentes unidos nas extremidades e mantidos a diferentes temperaturas.²

Fonte: <http://dc405.4shared.com/doc/JYIzNtj0/preview.html>

Assim, o efeito Seebeck pode ser descrito como a produção de uma corrente eléctrica, num circuito fechado, quando duas junções, normalmente metálicas, se encontram a temperaturas diferentes. Em suma, num circuito fechado, quando dois condutores diferentes, ligados por uma junção, são submetidos a um gradiente de temperatura, origina-se uma diferença de potencial (ddp) entre as extremidades fria e quente, originando simultaneamente uma corrente eléctrica, I , que

percorrerá os dois condutores, esta corrente e diferença de potencial dependem do sentido do gradiente térmico em relação à junção.

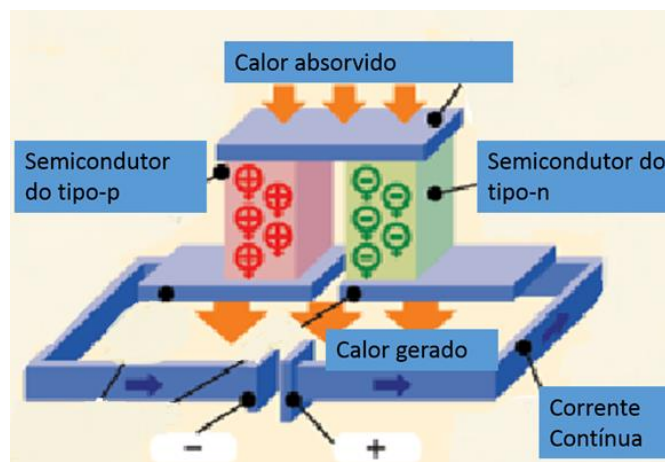


Figura 2.3: Demonstração do efeito de Seebeck.³

Fonte: <http://engenhalogia.wordpress.com/2009/10/05/efeito-termoeletrico/>

Esta corrente eléctrica gera-se, visto que, os electrões transitam de um nível de energia inferior para um superior, ou seja, a corrente tem origem no movimento de portadores de carga da junção quente para a fria – no semicondutor do tipo p os buracos criam um excesso de carga positiva, enquanto no semicondutor do tipo n os electrões originam um excesso de carga negativa gerando-se assim uma diferença de potencial em cada elemento, quando estes elementos são unidos, flui uma corrente eléctrica proporcional à diferença de temperatura. [4 e 5]

A tensão resultante (V) é proporcional à diferença de temperatura, através do coeficiente de Seebeck, este é expresso em VK^{-1} , ou mais frequentemente em μVK^{-1} .

O efeito Seebeck pode ser caracterizado pela seguinte expressão:

$$V = \alpha(T_1 - T_2) \text{ de onde } \alpha = \frac{V}{\Delta T} \quad (1)$$

Onde:

α é o coeficiente de Seebeck característico de cada material;

ΔT é a diferença de temperatura;

V é a tensão resultante.

2.1.2 Efeito de Peltier

Em 1834, o físico francês Jean Charles Peltier descobre um segundo efeito termoeletrico que funciona de forma inversa ao efeito referido anteriormente. Neste caso, dois condutores ou semicondutores unidos nas extremidades e submetidos a uma tensão, em circuito fechado, produzem uma diferença de temperatura. [1] Ou seja, quando uma corrente atravessa um corpo, formado por uma junção de dois semicondutores diferentes, uma determinada quantidade de calor é libertada ou absorvida nas vizinhanças da fronteira entre estes dois semicondutores. Este calor depende do sentido da corrente em relação à junção.

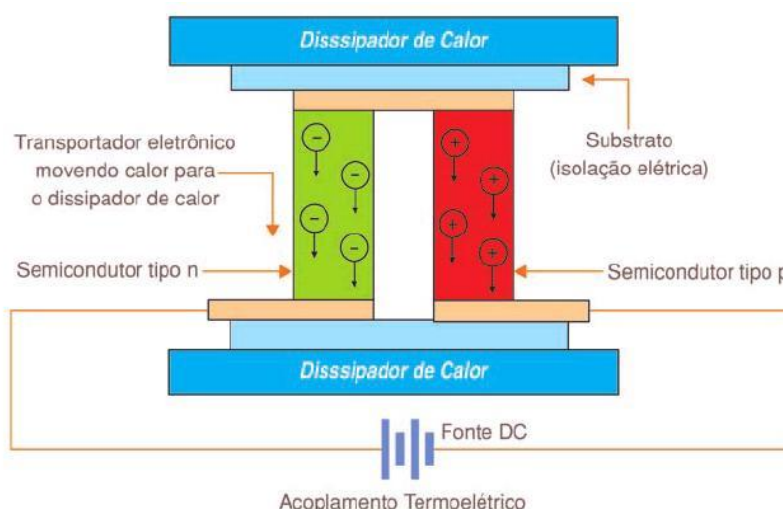


Figura 2.4: Demonstração do efeito de Peltier.⁶

Fonte: <http://www.sabereletronica.com.br/secoes/leitura/739>

A tensão aplicada à célula provoca uma corrente elétrica que flui livremente nas pistas/contactos de cobre (unem os semicondutores electricamente em série e termicamente em paralelo), quando esses electrões transitam para o semiconductor tipo-p é necessário preencher um buraco ao preencher esse buraco passa para um nível mais baixo de energia libertando calor. Pelo contrário, quando os electrões circulam do semiconductor do tipo-p para a pista de cobre ocorre uma absorção de calor, visto que, neste caso, há um aumento do nível de energia.

No semiconductor do tipo-n, ocorre o oposto, ou seja, quando os electrões transitam da pista de cobre para este semiconductor passam para um nível mais elevado de energia absorvendo calor, finalmente quando os electrões circulam do semiconductor tipo-n para a pista de cobre passa para um nível mais baixo de energia libertando calor. [7 e 5]

Em síntese, o calor é sempre absorvido na junção fria e libertado na junção quente da célula de Peltier. Os portadores de carga deslocam-se sempre da junção fria para a quente.

O coeficiente de Peltier é dado por:

$$\pi = \frac{I}{Q} \quad (2)$$

Onde:

I é a corrente que atravessa os condutores;

Q é o calor absorvido/libertado nas junções.

2.1.3 Efeito de Thomson

O efeito Thomson foi previsto teoricamente e subsequentemente observado experimentalmente em 1851 por William Thomson (Lord Kelvin). Este efeito termoelétrico tem por base os dois referidos anteriormente, e afirma que um material submetido a uma diferença de temperatura e percorrido por uma corrente eléctrica, efectua trocas de calor com o meio exterior. [1]

O coeficiente de Thomson β , relaciona calor com corrente eléctrica e diferença de temperatura.

$$\beta = \frac{Q}{I \cdot \Delta T} \quad (3)$$

Onde:

I é a corrente que atravessa os condutores;

Q é o calor absorvido/libertado nas junções

e ΔT é a diferença de temperatura.

Os três efeitos descritos anteriormente (efeito Peltier, Seebeck e Thomson) podem relacionam-se, de forma genérica, da seguinte modo:

$$Si = \frac{\pi I}{T} \quad (4)$$

$$Si = \int_0^T \frac{\pi I}{T} dT \quad (5)$$

Onde:

S é o coeficiente de Seebeck entre as duas junções;

T é a temperatura nas duas extremidades (diferença de temperatura);

Π é o coeficiente de Peltier dos dois materiais;

\mathcal{I} é o coeficiente de Thomson

e o índice i refere-se aos dois diferentes materiais semicondutores.

2.2 Dispositivos Termoelétricos

Estes dispositivos termoelétricos baseiam-se nos efeitos Seebeck e Peltier, e são normalmente conhecidos como células de Peltier. Estas células tanto funcionam como geradores eléctricos (efeito Seebeck), bem como dispositivos de aquecimento/arrefecimento termoelétrico (efeito Peltier).

2.2.1 Constituição

Uma célula de Peltier é constituída por um número par de materiais semicondutores do tipo-p e tipo-n unidos em pares limitados por uma capa cerâmica. Esta capa ou placa cerâmica possui pistas/contactos de cobre que permite unir os semicondutores, referidos anteriormente, electricamente em série e termicamente em paralelo e organizados numa matriz. [8]

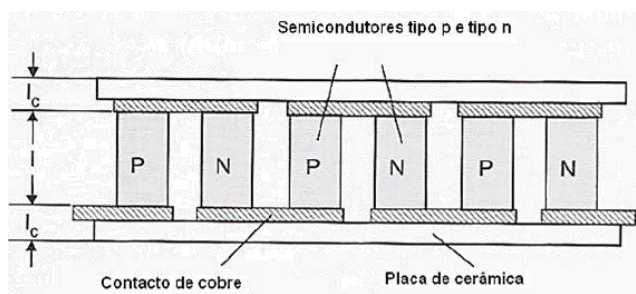


Figura 2.5: Constituição de uma célula de Peltier.¹

Fonte: ROWE, D.M., Thermoelectric Handbook, Macro to Nano Taylor & Francis Group, 2006.

A constituição da célula de peltier é basicamente a mesma, independentemente se, esta trabalha como gerador eléctrico ou como sistema de aquecimento/arrefecimento.

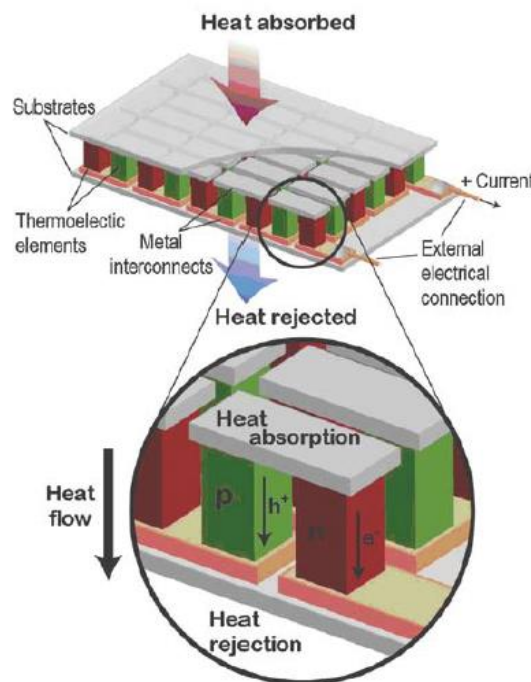


Figura 2.6: Esquema de um gerador termoelectrico.⁹

Fonte: Snyder, G. Jeffrey, "Small Thermoelectric Generators", The Electrochemical Society Interface, 2008

2.2.2 Funcionamento e Características

Um material termoelétrico é considerado bom se tiver um coeficiente de Seebeck entre 100 mV / K e 300 mV / K, assim, para se conseguir atingir, ou aproximar, este valor é necessário ligar em série várias células. [1]

Quando uma célula Peltier funciona como gerador termoelétrico, converte calor (Q) em energia elétrica (P) com uma eficiência, $\eta = P / Q$. Neste caso é necessário uma grande diferença de temperatura para se atingir a máxima eficiência. No caso desta, trabalhar como sistema de aquecimento/arrefecimento, já não se utiliza o termo eficiência mas sim, coeficiente de performance (CoP-coefficient of performance). Este coeficiente depende do calor absorvido na junção fria, em watt, e da potência fornecida, este atinge o máximo para pequenas diferenças de temperatura. [9]

A quantidade de calor, Q, depende directamente dos materiais termoelétricos utilizados e do tamanho dos permutadores de calor utilizados para reter o calor no lado quente e rejeita-lo no lado frio.

A eficiência de um conversor termoelétrico depende fortemente da diferença de temperatura a que este se encontra sujeito. Isto, porque o gerador termoelétrico, como todos os motores, não pode ter uma eficiência maior do que a de um ciclo de Carnot. A eficiência de um gerador termoelétrico é tipicamente definida como:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_h} \times \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_c}{T_h}} \quad (6)$$

Na fórmula apresentada anteriormente o primeiro termo é a eficiência de Carnot e ZT é a número de mérito adimensional para o dispositivo, este número de mérito é normalmente utilizada na classificação de refrigeradores e é definida por:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \times T}{\rho \times k} \quad (7)$$

Onde:

α é o coeficiente de Seebeck;

T é a temperatura absoluta;

ρ é a resistividade eléctrica;

k é a condutividade térmica. [9]

O número de mérito tanto determina a máxima descida de temperatura como o máximo coeficiente de performance de um refrigerador termoeléctrico, logo materiais que apresentem elevados valores de Z para a gama de temperaturas de operação são considerados desejáveis tanto na refrigeração como na produção de electricidade. [1]

A escolha da célula Peltier ideal deverá ter em conta a diferença de temperatura desejada, a quantidade de calor que deve ser retirada pela célula e a fonte de alimentação disponível. Normalmente os fabricantes de células Peltier disponibilizam as suas curvas de performance.

2.2.3 Vantagens e Desvantagens

A geração de energia termoelétrica, ou seja, produzida através dos efeitos termoeléctricos referidos anteriormente, difere dos ciclos térmicos pois converte directamente energia térmica em energia eléctrica e consiste essencialmente num fenómeno no estado sólido. A conversão directa de energia possibilita a construção de dispositivos simples e sem partes mecânicas intermediárias, tornando-os interessantes para aplicações como transdutores ou fontes de energia, sendo que, como fonte de energia a montagem dos elementos termoeléctricos é porém, um pouco mais complicada.

As principais e actuais desvantagens da conversão de energia por efeitos termoeléctricos são a baixa eficiência, quando comparada com outros sistemas de produção de energia, alto custo de produção, porém na actualidade, existem diversos estudos e pesquisas no sentido de aumentar a eficiência e diminuir o custo de fabricação destes dispositivos.

2.2.4 Aplicações

As células de Peltier são utilizadas principalmente como refrigeradores termoelétricos, esta forma de refrigeração, que tem por base o efeito de peltier, apresenta várias vantagens em relação à convencional:

- Apresenta uma maior versatilidade do sistema, pois, basta inverter o sentido da corrente injectada, para aquecer uma área que antes era arrefecida ou vice-versa;
- É um método silencioso e isento de vibrações;
- Apresenta uma facilidade de mudança de potência, pois basta alterar a tensão de alimentação;
- Apresenta um tamanho reduzido. [8]

Uma célula Peltier a funcionar como refrigerador pode gerar uma diferença de temperatura de, aproximadamente, 67°C este valor pode aumentar se as células forem colocadas em cascata (uma por cima de outra).

Uma das áreas de grande interesse destes dispositivos termoelétricos é na geração de energia eléctrica, principalmente na indústria automóvel, com o objectivo de extrair o calor proveniente dos resíduos de escape e aproveitá-lo para alimentar outros componentes do veículo. Ao reduzir ou mesmo eliminar a necessidade do alternador, a carga sobre o motor é reduzido melhorando assim a eficiência do combustível em 10%. [9]



Figura 2.7: Exemplo de uma aplicação de um gerador termoelectrico, que produz electricidade a partir dos resíduos de escape.⁹

Fonte: Snyder, G. Jeffrey, "Small Thermoelectric Generators", The Electrochemical Society Interface, 2008

Para pequenas aplicações portáteis, as células Peltier são fontes de energia menores e mais leves que as baterias convencionais e por isso são consideradas de grande interesse comercial. Assim, em princípio, mesmo para baixas eficiências termoelétricas, estes dispositivos poderão proporcionar uma maior densidade de energia do que uma bateria. No entanto, um gerador com um rendimento de 10% pode exigir uma temperatura de pelo menos 500 ° C, além disso, para assegurar

que o calor é dirigido através dos dispositivos termoelétricos e não perdido nos gases de escape, os permutadores de calor devem ser cuidadosamente concebido. [9]

Outro bom exemplo de captação de energia termoelétrica, é o relógio de pulso termelétrico, este relógio é impulsionado pelo calor do corpo, esse calor é convertido em energia eléctrica. Pelo menos já dois modelos foram construídos, um pela Seiko e outro pela Citizen. O watch14 Seiko, (Figura 2.8) a operar normalmente produz 22 mW de potência eléctrica. [9]



Figura 2.8: Relógio de pulso Watch14 Seiko.⁹

Fonte: Snyder, G. Jeffrey, "Small Thermoelectric Generators", The Electrochemical Society Interface, 2008

2.3 Dispositivos termoelétricos de filme fino

2.3.1 Materiais termoelétricos

Por volta de 1911, Altenkirch, determinou que as características ideais de um material termoelétrico consistem num elevado coeficiente de Seebeck, alta condutividade eléctrica e baixa condutividade térmica, pois uma elevada condutividade eléctrica minimizaria o aquecimento por efeito de Joule e uma baixa condutividade térmica ajudaria a reter o calor e assim manter a diferença de temperatura entre as junções. Como, muito dificilmente, um material contem estas três características, verificou-se que os materiais mais adequados são aqueles que possuem um coeficiente de Seebeck mais elevado, a maioria dos metais possui um coeficiente de Seebeck de $10 \mu\text{VK}^{-1}$, ou menos, o que equivale a um rendimento de 1%. [1]

Na actualidade, os materiais termoelétricos mais utilizados na produção de dispositivos termoelétricos de filme fino são: o Telureto de Antimónio (Sb_2Te_3) – semicondutor tipo-p – e o Telureto de Bismuto (Bi_2Te_3) – semicondutor tipo-n. Pois estes apresentam boas características termoelétricas, ou seja, possuem as características apresentadas anteriormente tendo por isso uma elevada utilização nestes dispositivos termoelétricos. [10 e 11]

Apesar da utilização destes materiais, é essencial o estudo e desenvolvimento de novos sistemas termoelétricos utilizando novos materiais, mesmo que estes apresentem propriedades termoelétricas inferiores, pois, na actualidade, uma das principais desvantagens destes sistemas é o elevado custo de produção. No caso dos óxidos estes são na sua grande maioria materiais

abundantes e de menor custo, tornando a fabricação destes sistemas mais acessível para uma venda em escala comercial.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL: PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO

3.1 Preparação dos substratos

Todas as amostras foram depositadas em dois tipos de substrato, vidro corning e silício. No caso dos substratos de vidro corning foi necessário realizar a limpeza dos mesmos. Esta lavagem foi realizada no CEMOP, e pode-se dividir em 4 etapas: Inicialmente os substratos de vidro foram lavados com água e detergente, posteriormente mergulhados em acetona e colocados em ultra-sons durante 10 minutos. Passado esse tempo foram imediatamente colocadas em álcool isopropílico e, novamente, em ultra-sons por mais 10 minutos, por último foram enxaguadas com água corrente, para remover o álcool existente e secos com o auxílio de um jacto de azoto. No que diz respeito ao substrato de silício este encontrava-se em forma de “bolacha” e foi cortado em pequenos pedaços de 1cm x 1cm.

3.2 Deposição de filmes finos

Tendo em conta os materiais depositados e as técnicas existentes na câmara limpa do CEMOP e no DCM da UNL-FTC (Departamento de Ciências dos Materiais da Universidade Nova de Lisboa) seria possível fazer deposição por três técnicas: evaporação térmica resistiva (DCM), evaporação térmica resistiva assistida por canhão de electrões (CEMOP) e pulverização catódica reactiva de rádio frequência assistida por magnetron (CEMOP), mas para o presente trabalho só foram realizadas as duas primeiras técnicas referidas.

Para o presente trabalho foram utilizadas as seguintes ligas: óxido de vanádio - V_2O_5 ; óxido de tântalo - Ta_2O_5 ; óxido de tungsténio - WO_3 ; óxido de estanho - SnO ; óxido de níquel – NiO . Estas ligas foram agrupadas em diferentes estruturas (V_2O_5 / Ta_2O_5 ; WO_3 / SnO ; NiO / V_2O_5). Sendo que o Ta_2O_5 , o WO_3 e o NiO foram depositados por evaporação térmica assistida por canhão de electrões enquanto o V_2O_5 e o SnO por evaporação térmica resistiva. Todas as amostras em estudo foram posteriormente recozidos a uma temperatura de 400, 500 e 600°C.

3.2.1 Evaporação térmica assistida por canhão de electrões

A técnica de evaporação térmica assistida por canhão de electrões faz parte de um processo físico de deposição de filmes finos por vapor (Physical Vapor Deposition). Nesta técnica o material a depositar é bombardeado por um feixe de electrões de elevada energia, que é transformado em calor ao entrar em contacto com o material existente no cadinho fazendo-o fundir e evaporar.

O feixe de electrões é gerado a partir de um filamento em vácuo (cátodo), este é aquecido, através da passagem de corrente, até ficar incandescente. Quando este é submetido a um sinal eléctrico de alta tensão (as tensões requeridas para a extracção dos electrões variam normalmente entre os 5000 e os 30000 V) e baixas correntes (na ordem dos mA) os electrões desse filamento são extraídos de acordo com a sua função trabalho, colimando-os de modo a formar um *feixe*. Este é depois conduzido através da acção de campos magnéticos e eléctricos até ao ânodo (zona onde se encontra o cadinho como o material a depositar), sendo concentrado na parte superficial do material a evaporar. [11]

Geralmente os cadinhos utilizados são de cobre ou grafite e são refrigerados pois assim o material que fica fora do alcance do feixe não é fundido, o que permite que os problemas de contaminação pelo cadinho sejam eliminados.

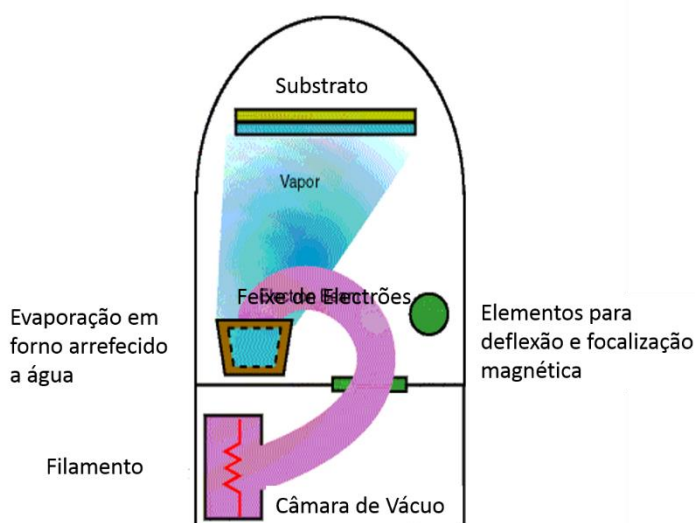


Figura 3.1: Esquema do sistema de evaporação térmica assistida por canhão de electrões.¹²

Fonte: <http://www.engr.uky.edu/~cense/equipment/ebeam.htm>

Um sistema de evaporação térmica assistida por canhão de electrões é composto por:

1. uma câmara de alto vácuo;

2. um sistema de vácuo - formado por dois tipos de bomba;
 - uma bomba rotativa - efectua vácuo primário e atinge pressões na ordem dos 10^{-2} mbar;
 - uma bomba turbomolecular - efectua vácuo secundário e é ligado quando já se atingiu o vácuo primário, este atinge pressões na ordem dos 10^{-6} mbar.
3. um sistema de produção e focalização do feixe de electrões;
 - um filamento de tungsténio (cátodo);
 - um cilindro de Wehnelt – para focalização do feixe;
 - um ânodo;
 - elementos para deflexão e focalização magnética;
 - geradores de alta tensão;
4. um medidor de espessura – este controla, por exemplo, taxa de deposição isto consegue-se através de um sensor automatizado de quartzo existente na câmara;
5. um medidor de pressão. [13]

A corrente que circula no filamento pode ser **AC** ou **DC**. Sendo que a corrente **DC** produz um feixe mais estável e preciso e é usada geralmente em canhões de electrões de elevada potência. A emissão termoiónica dos electrões a partir do filamento é descrita pela equação de Richardson:

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \quad (8)$$

Onde:

J é a densidade de corrente emitida pelo filamento

A é a constante de Richardson

T é a temperatura do filamento em K

e é a carga do electrão

ϕ é a função trabalho do material de que é constituído o filamento [12]

Quando comparamos a evaporação térmica resistiva com a evaporação térmica assistida por canhão de electrões verifica-se que esta última permite a obtenção de um filme fino com um menor grau de contaminação, visto que, o material fundido não entra em contacto directo com o cadinho. Esta técnica permite também a evaporação de materiais ou ligas com elevadas razões de crescimento (superiores a 100 Å/s), para além disso permite ter um maior controlo dos parâmetros da evaporação. A grande desvantagem da utilização desta técnica é a produção de raios-X, durante o bombardeamento o que pode danificar alguns dispositivos. [14]

3.2.2 Evaporação térmica resistiva

Na evaporação térmica resistiva o processo de deposição do filme é similar ao canhão de electrões. Isto é, tem por base o ciclo de evaporação e o de condensação do material a depositar, desde que este permaneça estável no estado de vapor. [15] Quanto ao calor necessário para evaporar o material a depositar (aquecer até ao seu ponto de fusão) este é fornecido por uma corrente eléctrica por meio de um elemento de metal refractário, como por exemplo W ($T_f = 3380\text{ }^{\circ}\text{C}$), Ta ($T_f = 2980\text{ }^{\circ}\text{C}$), Mo ($T_f = 2630\text{ }^{\circ}\text{C}$), ou seja, materiais com elevada temperatura de fusão. [16 e 17]

Mais detalhadamente a evaporação térmica resistiva consiste na sublimação, do material a depositar, devido à passagem de uma corrente eléctrica bastante elevada (na ordem dos 100A), esta corrente eléctrica aquece, por meio de uma resistência, um cadinho de um material refractário onde se encontra o material que se pretende depositar. Quando se atinge a temperatura de evaporação do mesmo, os átomos vão do cadinho até ao substrato onde ocorre a condensação do material, obtendo-se assim um filme fino. [18]

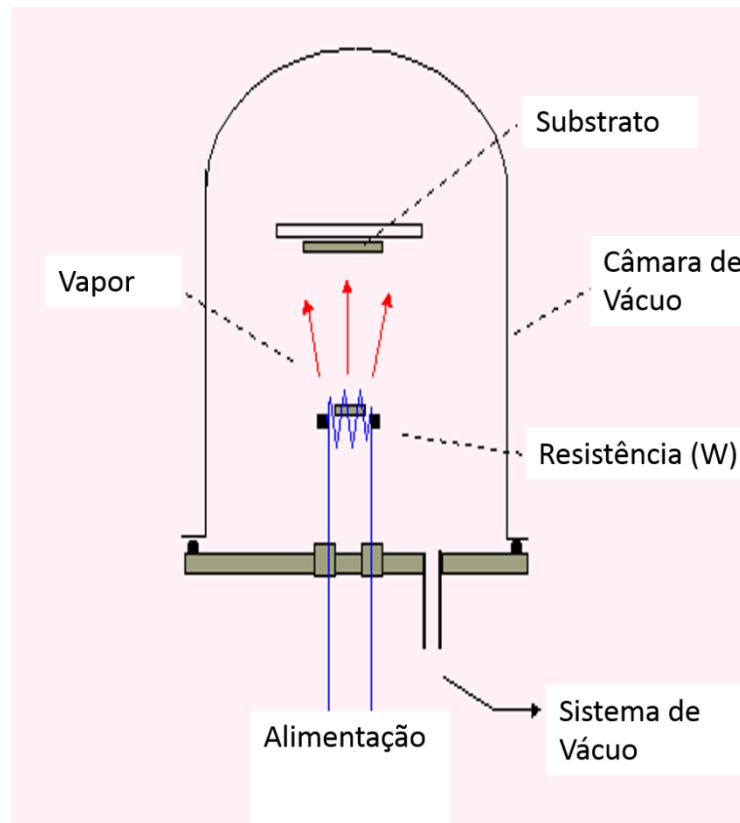


Figura 3.2: Esquema do processo de evaporação térmica resistiva.¹⁹

Fonte: http://www.icmm.csic.es/fis/english/evaporacion_resistencia.html

Todo o processo descrito anteriormente têm de ocorrer em alto vácuo pois assim diminui-se a probabilidade da existência de impurezas, o que influencia o livre percurso médio dos átomos e por consequência a espessura de filme depositado [20]

O sistema de evaporação térmica resistiva é composto por:

1. uma campânula de vidro – onde se encontra o cadinho com o material a depositar e o suporte para o substrato;
2. um sistema de vácuo - formado por dois tipos de bomba;
 - uma bomba rotativa - efectua vácuo primário e atinge pressões na ordem dos 10^{-2} mbar;
 - uma bomba turbomolecular - efectua vácuo secundário e é ligado quando já se atingiu o vácuo primário, este atinge pressões na ordem dos 10^{-6} mbar.

3. um medidor de espessura – este controla, por exemplo, taxa de deposição isto consegue-se através de um sensor automatizado de quartzo existente na campânula;
4. um medidor de pressão.

A grande vantagem desta técnica de deposição é a sua simplicidade e o facto, do equipamento ser relativamente barato, quando comparado com outros processos de deposição. A maior desvantagem deste sistema deve-se ao facto de a temperatura necessária para fundir o material a depositar ser gerada por uma resistência, sendo que, o material dessa resistência pode reagir e prejudicar a qualidade do filme. [17] Como desvantagem pode-se também referir o facto de, para este sistema, ser bastante complicado controlar com precisão a espessura do filme depositado e a sua uniformidade. [14 e 21]

4. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL: CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão descritas as técnicas utilizadas para caracterizar as amostras de filme fino produzidas. As técnicas de caracterização utilizadas foram: perfilometria - determinação da espessura do filme; caracterização óptica – avaliação da transmitância, reflectância dos filmes e posterior cálculo do hiato óptico; caracterização eléctrica – avaliação do efeito de Hall (determinação da resistividade, mobilidade, concentração e tipo de portadores de carga) e determinação da condutividade eléctrica e energia de activação; determinação do potencial termoeléctrico; caracterização estrutural – difracção de raio X; caracterização morfológica – microscopia electrónica de varrimento (*SEM*).

4.1 Perfilometria

A perfilometria consiste na determinação da espessura do filme depositado. Esta determinação foi realizada no CENIMAT, recorrendo a um perfilómetro Ambios XP-200.



Figura 4.1: Perfilómetro existente no CENIMAT.

A técnica utilizada nesta caracterização, é simples e baseia-se no varrimento da amostra por um estilete, que mede o degrau existente entre o vidro e o filme, ou seja, a diferença de alturas entre o vidro e o filme, para isso é necessário assegurar a presença, na amostra, de uma zona sem filme. Esta zona foi criada, com fita Kapton, e aproveitou-se a zona utilizada para fixar as amostras ao porta-substratos.

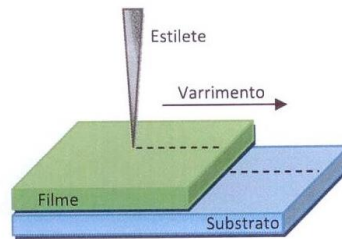


Figura 4.2: Esquema de funcionamento do Perfilômetro.²²

Fonte: Gaspar, Diana, "Desenvolvimento de células solares de Si nano-estruturado para aplicação em azulejos solares", Tese de Mestrado, Lisboa: FTC-UNL 2010

4.2 Caracterização Óptica

Para se realizar a caracterização óptica recorreu-se a um espectrofotómetro de duplo feixe SHIMADZU UV-VIS-NIR 3100 PC, existente na câmara escura do CEMOP. Esta técnica permite avaliar a transmitância e reflectância dos filmes e posteriormente calcular o hiato dos mesmos.

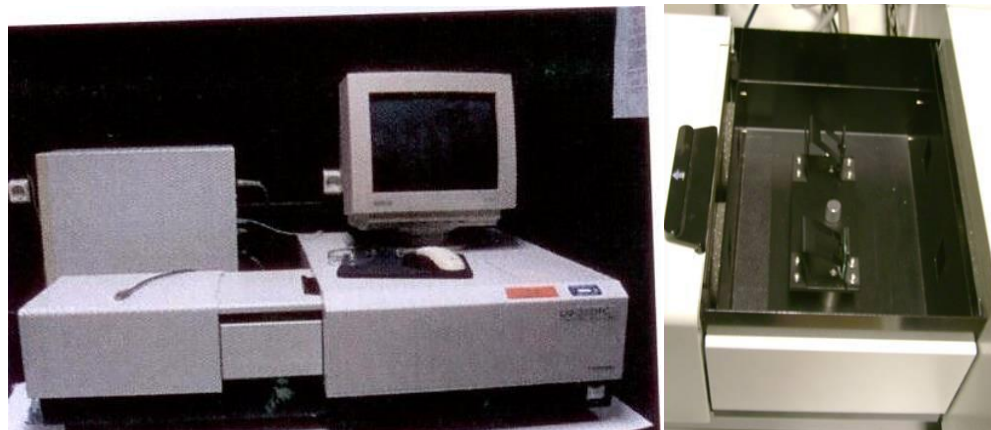


Figura 4.3: Espectrofotómetro existente na câmara escura do CEMOP.

O espectrofotómetro funciona pela comparação da intensidade do feixe que atravessa a amostra com a intensidade do feixe de referência, sendo que, para este trabalho foi considerado o ar como referência, ou seja, realizou-se uma baseline sem qualquer substrato. Este espectrofotómetro opera, para transmitância, com uma gama de comprimento de onda de 300 a 2500nm, e para reflectância de 300 a 800nm, visto que neste último caso se coloca uma esfera integradora. O computador ligado ao espectrofotómetro apresenta os valores de transmitância, num gráfico que relaciona a transmitância com o comprimento de onda (T vs λ).

A transmitância é dado por:

$$T = \frac{I_t}{I_{ph}} \quad (9)$$

Onde:

I_t é a intensidade luminosa transmitida pela amostra;

I_{ph} é a intensidade luminosa incidente.

A partir das medidas ópticas obtidas é possível determinar o coeficiente de absorção do material (α) através da seguinte fórmula:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10)$$

Onde:

d é a espessura do filme;

T é a transmitância.

O hiato óptico pode ser determinado a partir da seguinte expressão:

$$(\alpha E_{ph})^m = B(E_{ph} - E_{op}) \quad (11)$$

Onde:

E_{ph} é a energia dos fotões;

B é uma constante que depende da energia do fotão;

m é o valor característico do tipo de caracterização electrónica;

E_{op} é a energia do hiato óptico.

O valor de m pode ser, 2 se a transição for directa, 2/3 se for directa não permitida, 1/2 se for indirecta permitida ou 1/3 se for indirecta não permitida.

4.3 Caracterização Eléctrica

4.3.1 Efeito de Hall

O Efeito de Hall, foi descoberto em 1879 por Edwin H. Hall e está relacionado com o surgimento de uma tensão quando um material semiconductor se encontra sob a acção de um campo magnético que é aplicado perpendicularmente à corrente que por ele passa [23].

Esta técnica de caracterização foi realizada no CENIMAT utilizando o sistema Biorad HL 5500 e permite determinar a resistividade eléctrica, a mobilidade, o tipo e concentração de portadores de carga. Estas características são obtidas através da medida da tensão gerada nos terminais, por aplicação de um campo magnético, esta tensão é conhecida por tensão de Hall e pode ser determinada por:

$$U = \frac{R_{\text{Hall}} I_x B_z}{d} \quad (12)$$

Onde:

R_{Hall} é a constante de Hall;

I_x é a corrente;

B_z é o campo magnético aplicado;

d é a espessura.



Figura 4.4: Medidor de resistividade e de efeito de Hall existente no CENIMAT.

A constante de Hall está relacionada com a mobilidade e a concentração de portadores de carga (electrões e buracos) existentes no semiconductor e pode ser determinada por:

$$R(\text{Hall}) = \frac{r(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)}{q(p\mu_p^2 + n\mu_n^2)} \quad (13)$$

Onde:

μ_n e μ_p são as mobilidades de electrões e buracos;

n e p são a concentração de electrões e de buracos;

r é o factor de Hall;

q a carga dos portadores.

No presente trabalho a técnica utilizada para medir o efeito de Hall dos filmes finos foi a geometria de Van der Pauw, nesta técnica aplica-se uma corrente DC entre os contactos 1 e 2 e mede-se a tensão nos contactos 3 e 4, ou aplica-se a corrente entre os contactos 2 e 3 e mede-se a tensão nos terminais 1 e 4

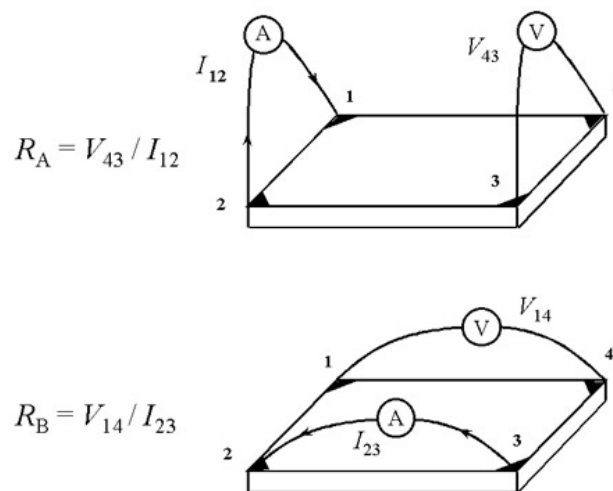


Figura 4.5: Método de Van der Pauw para medir as duas resistências características²⁴

Fonte: <http://tau.nanophys.kth.se/cmp/hall/node5.html>

4.3.2 Condutividade em função da temperatura

A determinação da condutividade em função da temperatura foi realizada em vácuo e no escuro utilizando um criostato BIORAD 500 que se encontra ligado a um Keitley (aplica uma tensão e lê a corrente) e posteriormente conectado a um computador que regista a condutividade da amostra em função da temperatura.



Figura 4.6: Criostato, existente no CENIMAT, onde se realizaram as medições de condutividade.

Nesta técnica de caracterização a amostra é sujeita a uma tensão fixa e é aquecida até aos 423K, sendo posteriormente, arrefecida até aos 273K, com o auxílio do criostato, a condutividade é medida em intervalos de 15K.

Para se conseguir medir a condutividade é necessário depositar contactos de alumínio na superfície do filme, esta deposição foi realizada por evaporação térmica resistiva e os contactos apresentam a seguinte configuração.

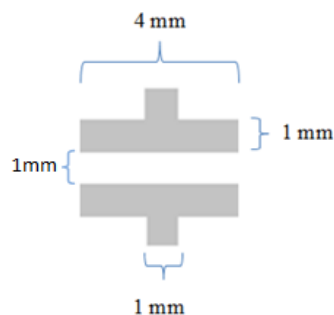


Figura 4.7: Configuração dos contactos de alumínio depositados nas amostras

Como já foi referido anteriormente a condutividade (σ) varia com a temperatura, de acordo com a seguinte expressão:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (14)$$

Onde:

σ_0 é o factor pré-exponencial;

E_a é a energia de activação;

K_b a constante de Boltzmann.

A energia de activação é determinada através do declive do traçado de Arrhenius ($\ln(\sigma)$ vs $1/T$) através da seguinte fórmula:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{\Delta E}{1000K} \times \frac{1000}{T} \quad (15)$$

Onde $\ln(\sigma)$ é aproximado à ordenada da equação da recta (b) e $\frac{\Delta E}{1000K}$ aproximado ao declive da recta (m)

4.3.3 Potencial Termoeléctrico

Esta técnica de caracterização permite avaliar o potencial termoeléctrico das amostras e posteriormente determinar o seu coeficiente de Seebeck. Para avaliar o potencial termoeléctrico recorreu-se a uma montagem experimental existente no laboratório de películas e nanotecnologias do DCM da FCT-Universidade Nova de Lisboa.



Figura 4.8: Montagem experimental, para avaliar o potencial termoeléctrico, existente no DCM.

Esta montagem é composta por dois módulos de Peltier ligados em série a duas fontes de tensão de modo a que, um módulo aqueça e o outro arrefeça gerando assim, um gradiente de temperatura. A amostra é colocada em cima dos dois módulos de Peltier ficando cada um dos contactos de alumínio sobre cada um destes módulos, ou seja, um dos contactos é arrefecido e o outro é aquecido (como mostra a figura).

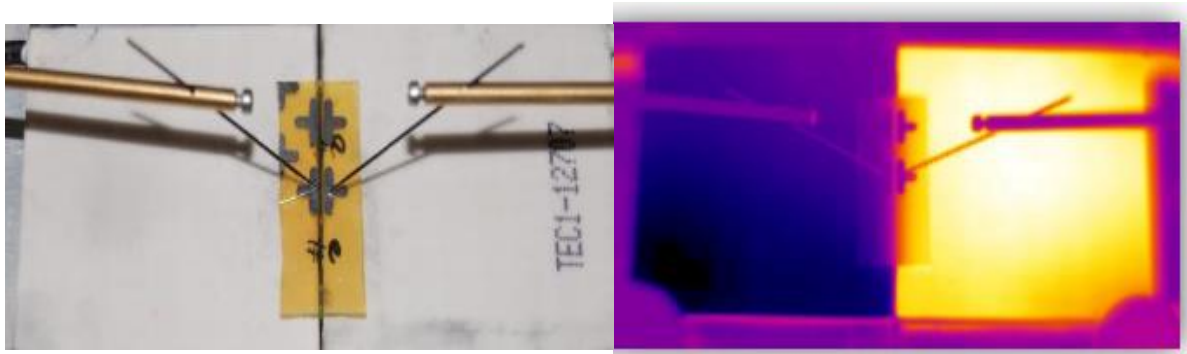


Figura 4.9: Fotografia e termografia de uma das amostras com contactos de alumínio em cima de dois módulos de Pelfier.

O coeficiente de Seebeck é medido recorrendo a um termómetro para avaliar a diferença de temperatura (ΔT) existente entre os dois contactos e traçar o gráfico V vs ΔT (equação 1)

4.4 Caracterização Estrutural

4.4.1 Difracção de Raios-X

A técnica de difracção de raios-X (DRX) permite obter informação sobre a estrutura atómica de sólidos cristalinos, como por exemplo, a estrutura cristalina de um material, a sua orientação cristalográfica e ainda o tamanho do grão. Esta técnica baseia-se na interacção dos raios-X, estes podem ser produzidos usando um tubo de raios-X ou através de um acelerador sincrotrão, com a estrutura cristalina dos materiais.

A difracção de raios-X foi inicialmente entendida por Von Lave e P.P. Edwald, pois perceberam que o movimento das ondas ao passar por uma estrutura periodicamente espaçada permanecia em ordem de magnitude igual entre os centros espalhadores (os átomos). Em seguida percebeu-se que os raios-X espalhados por planos produziam interferência construtiva na direcção do detector gerando feixes relativamente intensos.

A primeira relação da DRX foi formulada por W. L. Bragg, conhecida como a lei de Bragg. Para descrever a relação, Bragg deduziu que o feixe incidente normal ao plano de difracção produz um feixe difractado e que o ângulo entre o feixe difractado e o transmitido é sempre 2 duas vezes o ângulo incidente. Na Figura 4.10 pode-se verificar melhor a dedução de Bragg. Extraíndo a relação de que a diferença de um caminho é o número inteiro de comprimento de onda que é igual a soma das distâncias $\overline{12}$ e $\overline{23}$. A soma dos dois caminhos, quando há interferência construtiva, dará um número inteiro de comprimento de onda. [25]

Como $\overline{12} = \overline{23} = 2d\sin\theta$, logo

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (16)$$

Onde:

n é um número inteiro que designa a ordem de difracção,

λ é o comprimento de onda da radiação incidente,

d é a distância interplanar e

θ é o ângulo de incidência dos raios-X.

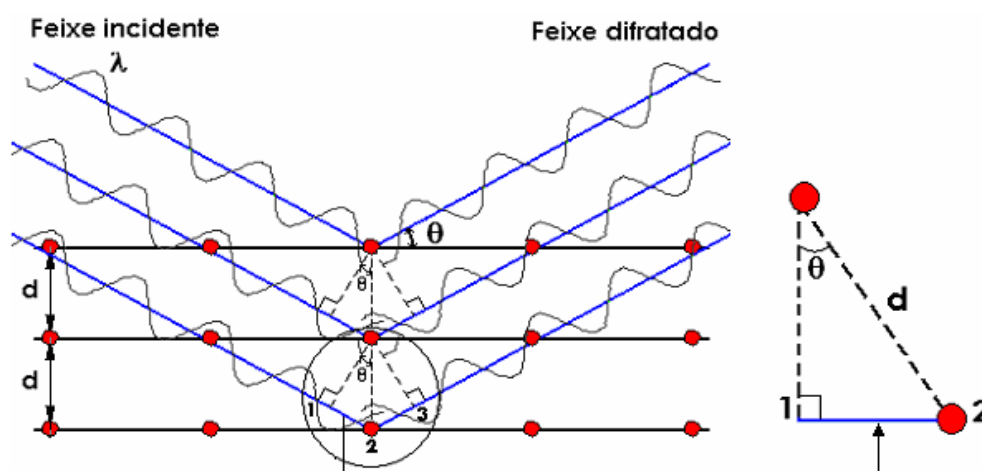


Figura 4.10: A difracção de raios-X do ponto de vista de Bragg.²⁵

Fonte: Meneses, Cristiano, "Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difracção e absorção de raio-X" Tese de Doutorado, Fortaleza: Universidade Federal do Ceará 2007

A difracção raios-X foi realizada no CENIMAT recorrendo a um equipamento da marca PANanalytical modelo X'pert PRO.

4.5 Caracterização morfológica

4.5.1 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Os Microscópios Electrónicos de Varrimento têm um funcionalmente semelhante a um microscópio óptico. Há uma fonte de iluminação - feixe de electrões, um sistema condensador - permite variar a intensidade de iluminação, uma lente objectiva - fornece uma primeira ampliação do objecto e um sistema que forma a imagem final e a projecta. Esta técnica permite observar e caracterizar

materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala manométrica (nm) ou micrométrica (μm). [26]

A microscopia electrónica de varrimento, habitualmente designada pela abreviatura SEM (do Inglês – Scanning Electron Microscope), consiste na irradiação da amostra por um feixe de electrões, dentro de uma câmara de vácuo. A interacção feixe/amostra gera diferentes tipos de sinal onde se incluem os electrões secundários, os electrões retrodispersados, os electrões Auger, os Raios-X característicos e outros fótons de variadas energias. Estes sinais possibilitam a determinação de muitas características da amostra como por exemplo: microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição.

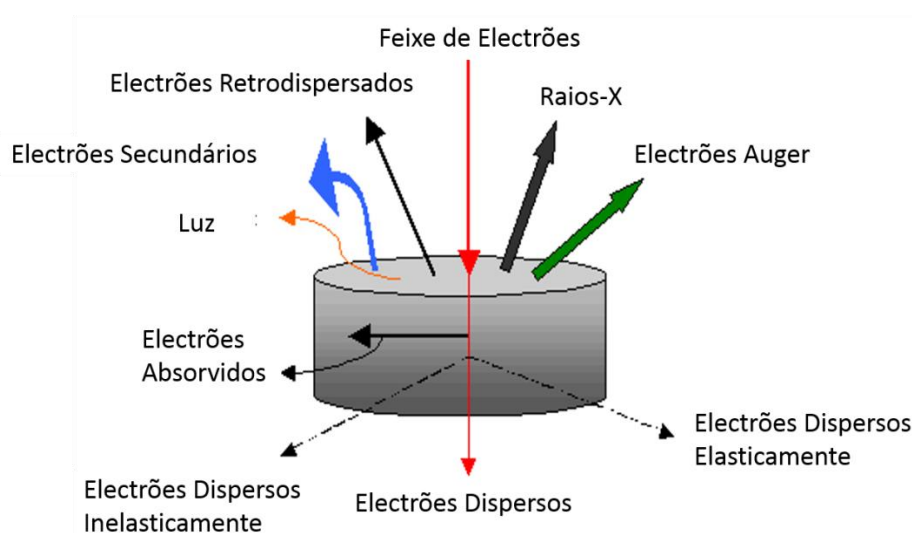


Figura 4.11: Tipos de sinal gerados entre o feixe de electrões e a amostra²⁷

Fonte: http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/fesem_types_of_signals.htm

Os electrões secundários e os electrões retrodispersados interagem na zona superficial da amostra, fornecendo a topografia da superfície, contribuindo assim para a formação da imagem SEM. A aparência tridimensional das imagens é dada pela grande profundidade de campo do microscópio electrónico de varrimento. Por outro lado, a análise da radiação X emitida das amostras, permite ainda obter a composição química da amostra em causa.

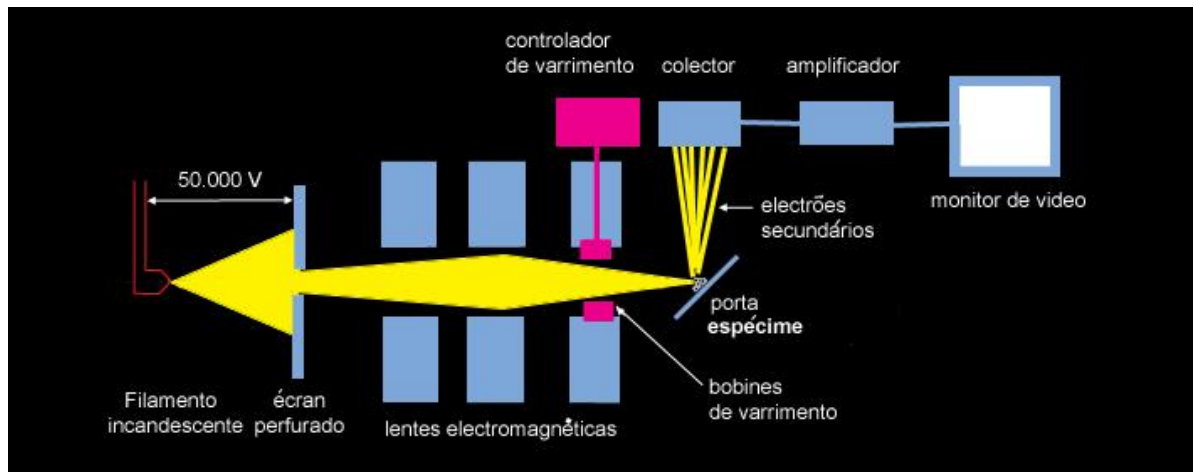


Figura 4.12: Trajecto dos electrões no SEM.²⁸

Fonte: J. Araújo, "Apontamentos da cadeira de Biologia I, Universidade de Évora"

As análises de SEM foram efectuadas no CENIMAT recorrendo ao equipamento CrossBeam Workstation (SEM/FIB) – Zeiss Auriga.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Como já referido todas as amostras estudadas foram depositadas através de evaporação térmica resistiva e evaporação térmica assistida por canhão de electrões, sendo que, o Ta_2O_5 , o WO_3 e o NiO foram depositados por evaporação térmica assistida por canhão de electrões enquanto o V_2O_5 e o SnO por evaporação térmica resistiva. As ligas anteriormente referidas foram agrupadas nas seguintes estruturas: $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{Ta}_2\text{O}_5$; WO_3 / SnO ; $\text{NiO} / \text{V}_2\text{O}_5$. Para todos os filmes depositados foram estudadas as suas propriedades em função do recozimento e da espessura.

No que diz respeito ao processo de deposição e de recozimento das amostras, estes foram sempre realizados do mesmo modo e com os mesmos parâmetros. O recozimento das amostras foi realizado no DCM da UNL com o seguinte equipamento *Nabertherm L 3/11/B180*, neste caso, todas as amostras foram recozidas à pressão atmosférica, com um tempo de espera, antes de se iniciar o recozimento, de 30 minutos, uma rampa de 6 horas, até se atingir a temperatura pretendida e essa temperatura mantida durante 1 hora (Figura 5,1). As amostras foram recozidas a 400°C (R1), 500°C (R2) e 600°C (R3), sendo por isso necessários quatro substratos, pois um é de referência, ou seja, sem qualquer recozimento (N).

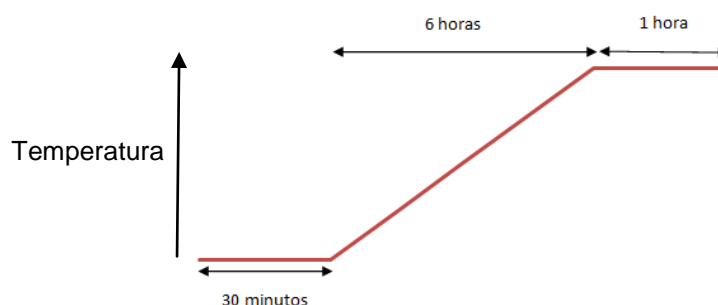


Figura 5.1: Paramentos utilizados no recozimento das amostras.

Durante a avaliação do potencial termoelétrico, para todas as amostras, as correntes aplicadas às células de Peltier foram 1,16A para o módulo que aquece e 1,03A para o módulo que arrefece, também se tentou manter constante a temperatura ambiente da sala ($T_{\text{amb}}=25^\circ\text{C}$).

5.1 Aspecto visual das amostras

5.1.1 WO₃/SnO

Para melhor se conseguir estudar o efeito da espessura sobre as propriedades dos filmes finos, foram realizadas quatro amostras de WO₃/ SnO com diferentes espessuras. A amostra C.C1/E11 é considerada de referência, as amostras C.C2/E12 e C.C3/E14 são aquelas em que se diminui e aumenta, respectivamente, a espessura de WO₃, por último a amostra C.C4/E15 é quando se aumenta a espessura de SnO. Como a espessura de referência de SnO já é tão baixa não se conseguiu diminuir ainda mais, não sendo por isso possível estudar o efeito da diminuição da espessura de SnO (Tabela 5.1).

Tabela 5.1: Tabela resumo da variação de espessura das amostras de WO₃/SnO.

	Refêrencia				Diminuição de WO ₃			
Amostra	C.C1/E11 N	C.C1/E11 R1	C.C1/E11 R2	C.C1/E11 R3	C.C2/E12 N	C.C2/E12 R1	C.C2/E12 R2	C.C2/E12 R3
Espessura (Å)	1899	1842	1885	1817	985	949	989	995
Espessura de WO ₃ (Å)	1677	1670	1688	1609	730	760	745	780
Espessura de SnO (Å)	222	172	197	208	255	189	244	215
	Aumento de WO ₃				Aumento de SnO			
Amostra	C.C3/E14 N	C.C3/E14 R1	C.C3/E14 R2	C.C3/E14 R3	C.C4/E15 N	C.C4/E15 R1	C.C4/E15 R2	C.C4/E15 R3
Espessura (Å)	3158	3112	3163	3129	2030	2063	1931	2014
Espessura de WO ₃ (Å)	2850	2847	2868	2877	1625	1648	1602	1616
Espessura de SnO (Å)	308	265	295	252	405	415	329	398

Observando a Figura 5.2 é perceptível qual o efeito da espessura e do recozimento no aspecto visual das amostras. As amostras que não foram recozidas apresentam uma cor acinzentada, sendo o SnO depositado responsável por esse facto, quando estas amostras são recozidas ficam com uma cor mais clara. Aumentando a espessura de WO₃ (C.C3/E14) a amostra adquire uma cor esverdeada, e ao contrário, quando esta diminui (C.C2/E12), as amostras ficam ainda mais acinzentadas.

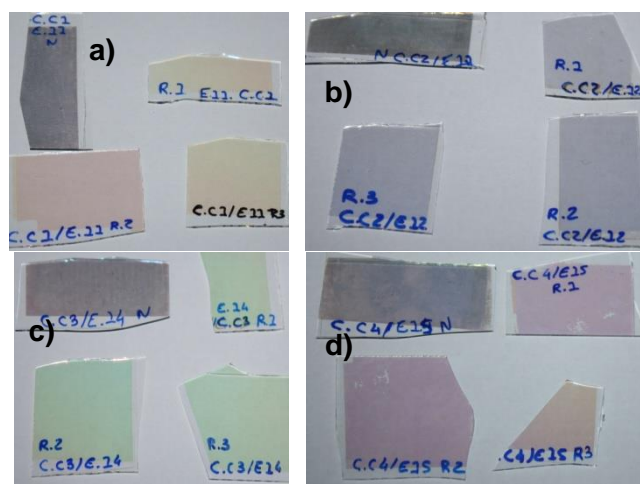


Figura 5.2: Fotografias das amostras de WO_3/SnO em função da temperatura de recozimento e da espessura de deposição **a)** Amostra C.C1/E11; **b)** Amostra C.C2/E12; **c)** Amostra C.C3/E14 e **d)** Amostra C.C4/E15.

5.1.2 $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$

Tal como para as amostras de WO_3/SnO , neste caso foram realizadas cinco amostras com diferentes espessuras. A amostra de referência é a C.C8/E7, as amostras C.C7/E9 e C.C9/E8 são, respectivamente, a diminuição e aumento da espessura de NiO , pelo contrário as amostras C.C10/E10 e C.C11/E13 são, respectivamente, a diminuição e o aumento da espessura de V_2O_5 . (Tabela 5.2)

Tabela 5.2: Tabela resumo da variação de espessura das amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$.

	Diminuição de NiO				Referência			
Amostra	C.C7/E9 N	C.C7/E9 R1	C.C7/E9 R2	C.C7/E9 R3	C.C8/E7 N	C.C8/E7 R1	C.C8/E7 R2	C.C8/E7 R3
Espessura (Å)	964	634	662	793	952	998	767	791
Espessura de NiO (Å)	309	167	194	297	373	386	311	326
Espessura de V_2O_5 (Å)	655	467	468	496	579	612	456	465
	Aumento de NiO				Diminuição de V_2O_5			
Amostra	C.C9/E8 N	C.C9/E8 R1	C.C9/E8 R2	C.C9/E8 R3	C.C10/E10 N	C.C10/E10 R1	C.C10/E10 R2	C.C10/E10 R3
Espessura (Å)	1944	1347	1369	1408	490	452	502	570

Espessura de NiO (Å)	1140	943	992	1010	363	343	348	331
Espessura de V₂O₅ (Å)	804	404	377	398	127	109	154	239
Aumento de V₂O₅								
Amostra	C.C11/E13 N		C.C11/E13 R1		C.C11/E13 R2		C.C11/E13 R3	
Espessura (Å)	1950		1533		1607		1515	
Espessura de NiO (Å)	396		242		296		323	
Espessura de V₂O₅ (Å)	1554		1291		1311		1192	

A Figura 5.3 apresenta fotografias das amostras de NiO/V₂O₅, é possível observar que quando a espessura de NiO aumenta (C.C9/E8) as amostras adquirem um tom mais escuro a qual vai aclareando, relativamente à amostra de referência (C.C8/E7), à medida que a temperatura de recozimento aumenta. Quando se diminui esta espessura (C.C7/E9) a cor fica mais amarelada devido ao V₂O₅.

Aumentando a espessura de V₂O₅ (C.C11/E13) tal como era de esperar a amostra adquire um tom bastante amarelado, característico do material.

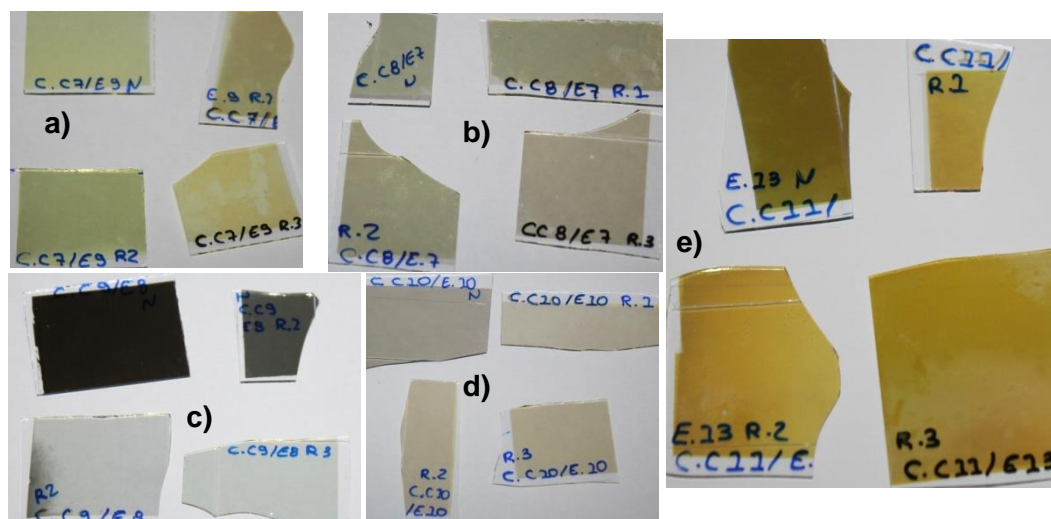


Figura 5.3: Fotografias das amostras de NiO/V₂O₅ em função da temperatura de recozimento e da espessura de deposição **a)** C.C7/E9; **b)** C.C8/E7; **c)** C.C9/E8; **d)** C.C10/E10; **e)** C.C11/E13.

5.1.3 V₂O₅/Ta₂O₅

Para este grupo de amostras, a amostra C.E3/C15 foi tida como a de referência, as amostras C.E1/C13 e C.E4/C13 são respectivamente o aumento e diminuição da espessura de V₂O₅. No caso do Ta₂O₅, só se conseguiu realizar a deposição quando se diminui a espessura desta – amostra C.E2/C14, pois, para a amostra em que a espessura deveria aumentar o cristal falhou, ficando esta, no final, próxima da espessura de Ta₂O₅ de referência. (Tabela 5.3)

Tabela 5.3: Tabela resumo da variação de espessura das amostras de V₂O₅/Ta₂O₅.

	Aumento de V ₂ O ₅				Diminuição de Ta ₂ O ₅			
Amostra	C.E1/C13 N	C.E1/C13 R1	C.E1/C13 R2	C.E1/C13 R3	C.E2/C14 N	C.E2/C14 R1	C.E2/C14 R2	C.E2/C14 R3
Espessura (Å)	2429	2333	2198	2486	1125	1180	1233	1177
Espessura de Ta ₂ O ₅ (Å)	1584	1489	1399	1575	659	687	723	745
Espessura de V ₂ O ₅ (Å)	845	844	799	921	466	493	510	432
	Referência				Diminuição de V ₂ O ₅			
Amostra	C.E3/E15 N	C.E3/E15 R1	C.E3/E15 R2	C.E3/E15 R3	C.E4/E16 N	C.E4/E16 R1	C.E4/E16 R2	C.E4/E16 R3
Espessura (Å)	1582	1615	1702	1651	1332	1216	1324	1385
Espessura de Ta ₂ O ₅ (Å)	859	879	912	877	555	453	601	543
Espessura de V ₂ O ₅ (Å)	723	736	790	774	778	763	723	842

Como se pode verificar pela Figura 5.4 as amostras aquirem uma cor mais clara à medida que a temperatura de recozimento aumenta e, em alguns casos, para esta amostra (R3 - 600°C) começam-se a observar algumas desuniformidades.

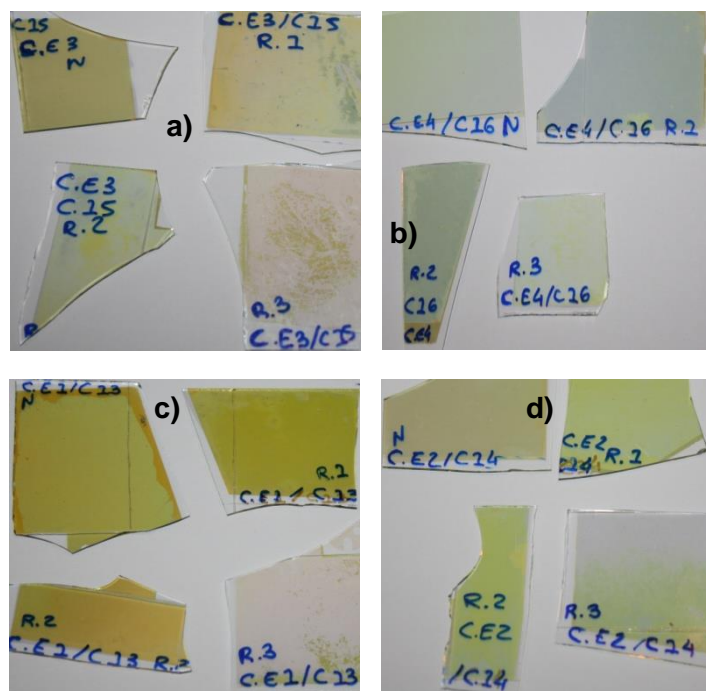


Figura 5.4: Fotografias das amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 em função da temperatura de recozimento e da espessura de deposição a) C.E1/C13; b) C.E2/C14; c) C.E3/C15; d) C.E4/C16.

5.2 Propriedades Ópticas

5.2.1 Transmissão/Reflectância

A caracterização óptica foi realizada, para todas as amostras, de maneira igual e sem a utilização de vidro de referência, logo, os valores apresentados incluem a transmitância e a reflectância do vidro corning. Na maioria das amostras estudadas o recozimento da amostra, na gama de temperaturas estudadas (R1 – a 400°C, R2 – a 500°C e R3 - 600°C) contribui para um aumento da transmitância, e é praticamente invariável com a variação da espessura das amostras. Deste modo, a influência da temperatura de recozimento para todas as amostras, apresenta-se em anexo. Aqui apresenta-se apenas a influência da variação da espessura das amostras, para amostras não recozidas e recozidas a 600°C.

5.2.1.1 WO₃/SnO

A transmitância das amostras é dependente da espessura como mostram os gráficos da Figura 5.5. Para a gama de espessuras estudadas a transmitância tem valores acima dos 35% para comprimentos de onda entre os 500nm e os 2500nm. Após recozimento (independentemente da temperatura) as amostras apresentam uma transmitância média superior a 70% em que a espessura do filme apenas se reflecte no número de franjas de interferência Figura 2.5 **b)** (maior espessura mais franjas de interferência), verificando-se assim que, a transmitância aumenta com o tratamento térmico por recozimento.

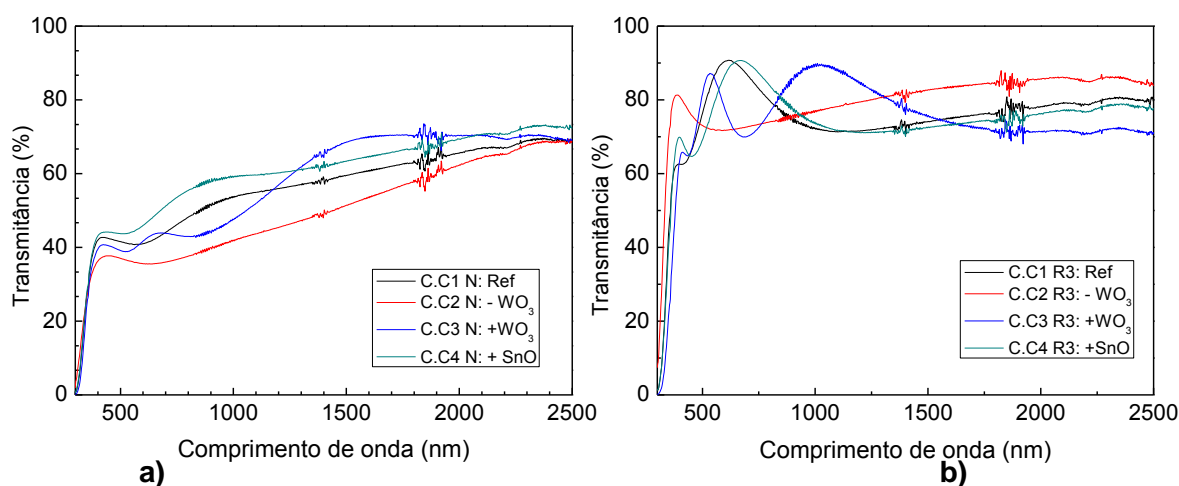


Figura 5.5: Espectros de transmitância das amostras de WO₃/SnO **a)** amostras não recozidas (N) e **b)** amostras recozidas a 600°C (R3).

A análise da Figura 5.6 **a)** e **b)**, permite observar o comportamento da amostra para a reflectância. A reflectância é mais elevada nas amostras não recozidas, devido ao carácter metálico dos filmes, possuindo no entanto uma reflectância inferior a 45% em todo o comprimento de onda analisado, após recozimento esse valor diminui para valores inferiores a 35%.

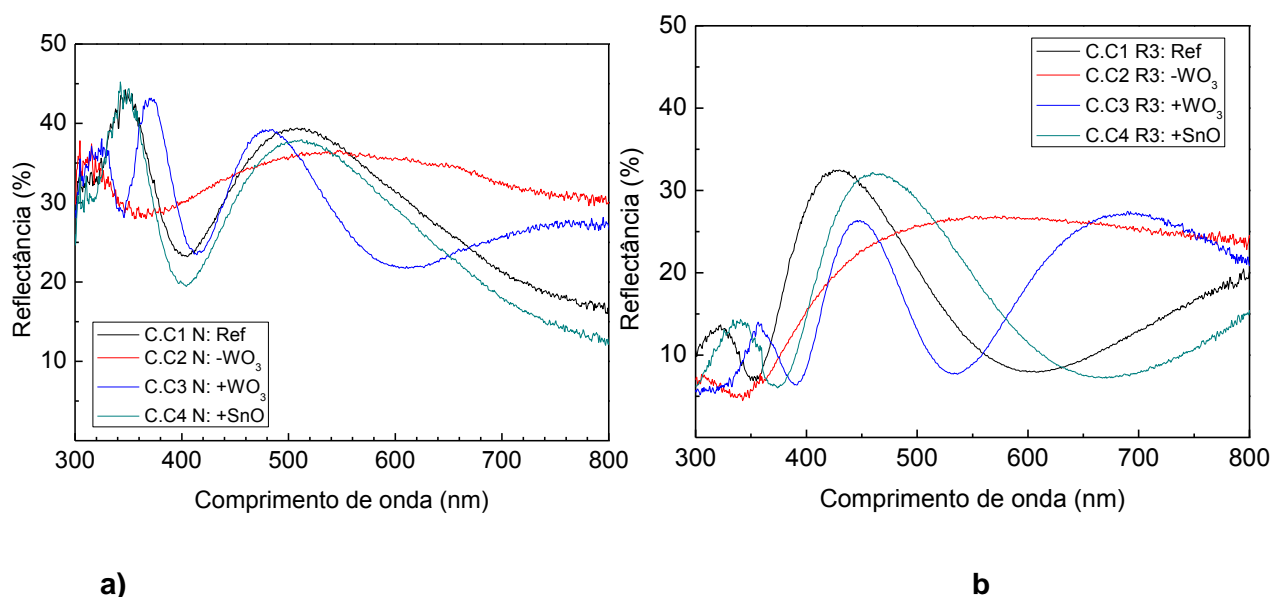


Figura 5.6: Espectros de reflectância das amostras de WO_3/SnO **a)** amostras não recozidas e **b)** amostras recozidas a 600°C

5.2.1.2 $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$

A Figura 5.7 mostra o efeito da espessura na transmitância das amostras. O aumento ou diminuição de NiO (C.C7/E9 comparando com a amostra de referência C.C8/E7), influencia muito significativamente a transmitância. Maior espessura de NiO menor transmitância, enquanto menor espessura de NiO leva a um aumento na transmitância. Após o recozimento esta variação é inversa, as amostras com menor espessura de NiO apresentam valores de transmitância inferior. Se sem recozimento, devido ao carácter metálico que estes filmes adquirem durante a deposição, seria expectável este tipo de comportamento, já após recozimento é provável que se verifique um rearranjo atómico entre as camadas de V_2O_5 e NiO ou mesmo diferentes estados de oxidação.

No caso do V_2O_5 , quando a espessura diminui (C.C10/E10 comparando com a amostra de referência C.C8/E7), a transmitância é semelhante à transmitância da amostra em que se diminuiu o NiO , obtendo-se valores próximos dos 90%, excepto para a amostra sem recozimento, pois neste caso a amostra apresenta um valor de transmitância próximo dos 80%. Quando se aumenta a espessura de V_2O_5 (C.C11/E13) o valor da transmitância apresenta o seu valor mais baixo rondando os 70% e a amostra absorve comprimentos inferiores a 500nm, o que nos indica que esta terá um hiato inferior às outras.

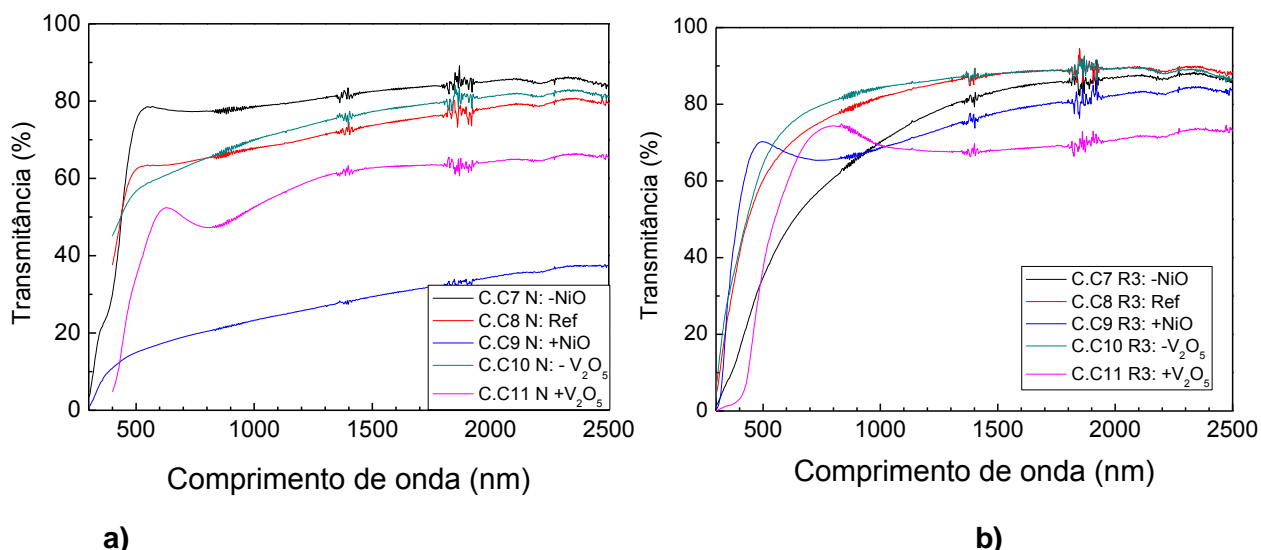


Figura 5.7: Espectros de transmitância das amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ **a)** amostras sem recozimento e **b)** amostras recozidas a 600°C

Relativamente à reflectância, Figura 5.8, podemos verificar que a maioria das amostras, possuem uma reflectância bastante inferior a 43% para o comprimento de onda estudado, excepto a amostra C.C10/E10 R3 (Figura 5.8 **b)**), visto que, esta apresenta um comportamento diferente das outras amostras, para comprimentos de onda inferiores apresenta a maior reflectância, atingido aos 300nm o seu valor mais alto. Exceptuando este efeito e comparando as amostras recozidas e não recozidas, a reflectância não apresenta variações muito significativas com o aumento ou diminuição de NiO ou V_2O_5 , com valores entre 30% e 10%.

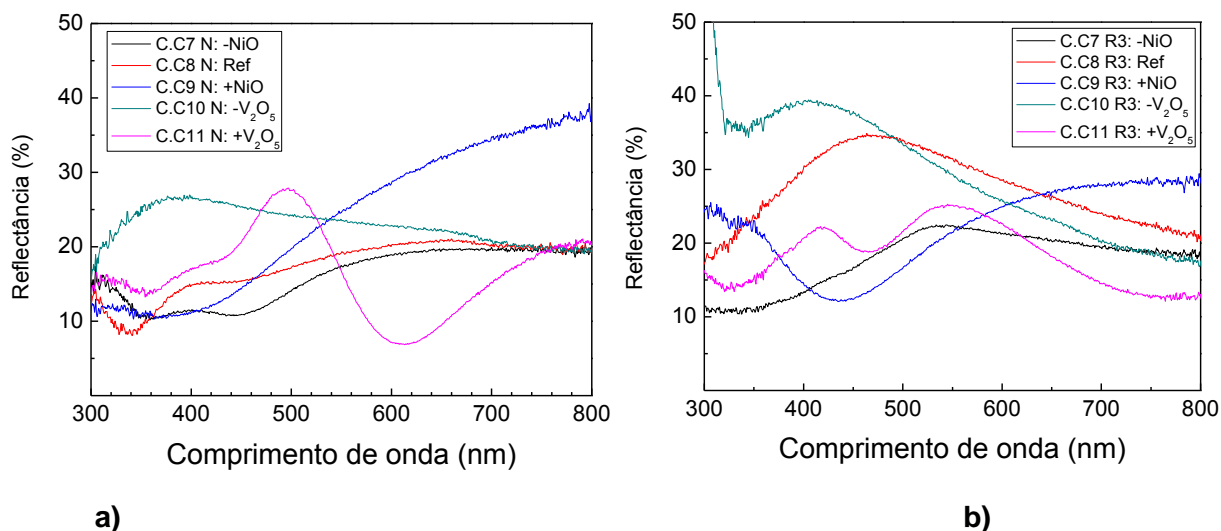


Figura 5.8: Espectros de transmitância das amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ **a)** amostras sem recozimento e **b)** amostras recozidas a 600°C

5.2.1.3 V_2O_5/Ta_2O_5

A Figura 5.9 mostra os espectros de transmitância das amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 . Estas apresentam valores de transmitância acima de 60% para comprimentos de onda superiores a 500nm. O efeito da espessura é notório apenas a nível das franjas de interferência tanto nas amostras recozidas como nas não recozidas. Para comprimentos de onda abaixo de 500nm verifica-se um maior efeito da espessura na absorção das amostras não recozidas. Nas amostras recozidas a 600°C esta variação deixa de existir e apresentam todas, valores similares.

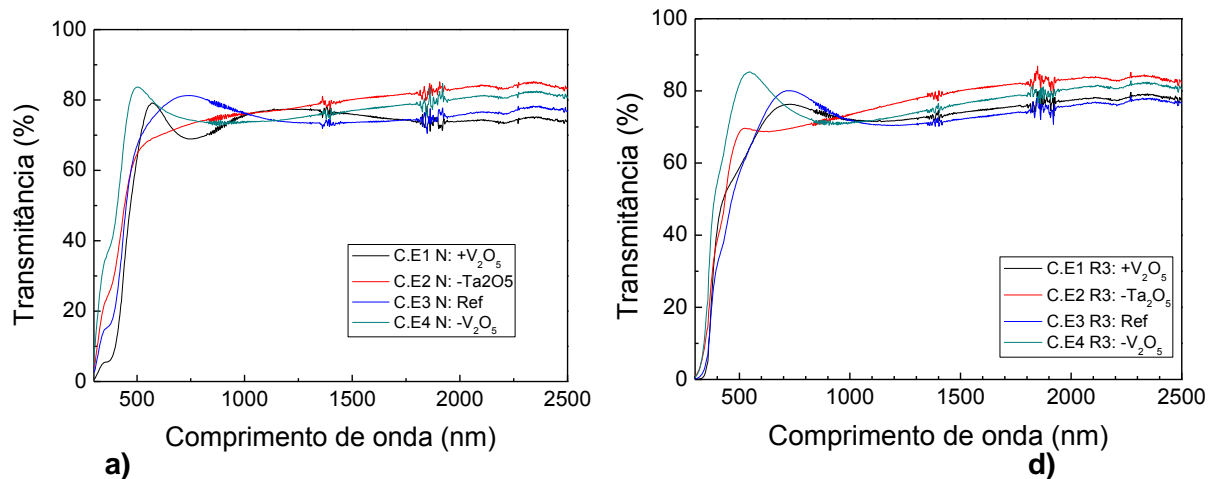


Figura 5.9: Espectros de transmitância das amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 . **a)** amostras sem recozimento; **b)** amostras recozida recozida a 600°C.

A Figura 5.10, permite conferir que a maioria das amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 possuem uma reflectância inferior a 45%, isto se excluirmos o facto, de as amostra recozidas a 600°C (R3) aos 300nm apresentarem uma reflectância na ordem dos 100%, ou seja, para comprimentos de onda na ordem dos 300nm as amostras recozidas a 600°C reflectem a luz incidente não absorvendo nada. A elevada reflectividade existente aos 300nm é a variação mais relevante para este grupo de amostras

Para este grupo de amostras quer a variação da espessura quer a do recozimento não influencia muito o espectro de reflectância.

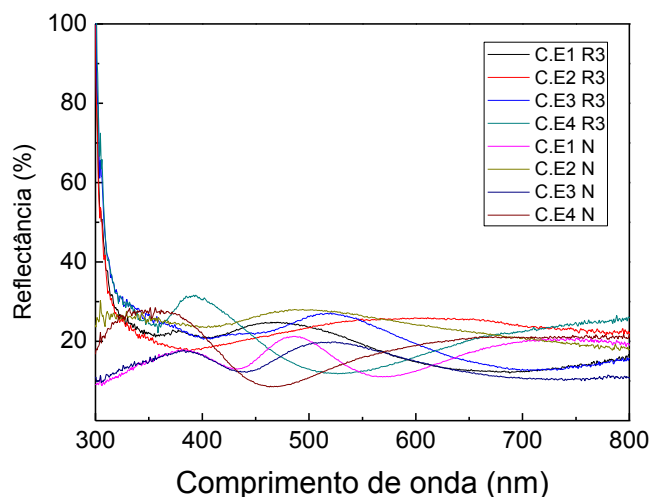


Figura 5.10: Espectros de reflectância das amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 das amostras sem recozimento e recozidas a 600°C

5.2.2 Hiato óptico

Nas tabelas seguintes mostram-se os valores calculados para os hiatos dos diferentes filmes através da representação de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$ seguida da extrapolação da regressão linear até intersectar com o eixo das abcissas, tal como referido anteriormente. Isto porque, para este trabalho, assume-se que se trata de uma transição directa ($m=2$).

5.2.2.1 WO_3/SnO

Na Tabela 5.4 pode-se verificar que, para as diferentes espessuras analisadas, a amostra sem recozimento (N) é genericamente a que apresenta maior valor de hiato energético. Na amostra de referência o recozimento a 400°C promove um decréscimo nesse valor o qual volta a aumentar para 500°C e 600°C. Nas amostras com maior ou menor espessura de WO_3 esta variação não é tao elevada. No que diz respeito ao SnO , quando se aumenta a sua espessura na estrutura em estudo (C.C4/E15), o hiato energético diminui e é praticamente igual para todas as amostras, independentemente da temperatura de recozimento.

Tabela 5.4: Tabela resumo do hiato energético das amostras de WO_3/SnO em função da temperatura de recozimento e da espessura.

	Referência				Diminuição de WO_3			
Amostra	C.C1/E11 N	C.C1/E11 R1	C.C1/E11 R2	C.C1/E11 R3	C.C2/E12 N	C.C2/E12 R1	C.C2/E12 R2	C.C2/E12 R3
Espessura (nm)	1899	1842	1885	1817	985	949	989	995
Hiato Óptico (eV)	3,68	1,99	3,26	3,22	3,6	3,07	3,12	3,24
	Aumento de WO_3				Aumento de SnO			
Amostra	C.C3/E14 N	C.C3/E14 R1	C.C3/E14 R2	C.C3/E14 R3	C.C4/E15 N	C.C4/E15 R1	C.C4/E15 R2	C.C4/E15 R3
Espessura (Å)	3158	3112	3163	3129	2030	2063	1931	2014
Hiato Óptico (eV)	3,71	3,09	3,11	3,13	2,99	2,98	3,08	2,90

5.2.2.2 $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$

Na Tabela 5.5 é possível verificar que, para este grupo de amostras, os hiatos energéticos rondam os 2,5eV, sendo que na amostra de referência este tende a diminuir ($\cong 2$ eV) para temperaturas de recozimento da ordem dos 500, 600°C. Com a diminuição de NiO o hiato aumenta nas amostras não recozidas e nas recozidas a temperaturas mais elevadas. Tal seria expectável considerando que com a diminuição de NiO há uma prevalência do V_2O_5 que tem um hiato maior. Portanto seria expectável, que aumentando a espessura de NiO este diminuísse. De facto tal verifica-se nas amostras não recozidas, mas nas amostras recozidas o hiato aumento para valores bastante elevados (acima de 3eV) que é típico de um material isolante. Por outro lado a diminuição ou aumento de V_2O_5 não altera significativamente os valores do hiato nas amostras recozidas. Nas amostras não recozidas verifica-se uma diminuição do hiato para valores de 1.4eV quando V_2O_5 diminui relativamente à amostra de referência.

Tabela 5.5: Tabela resumo do hiato energético das amostras de NiO/V₂O₅ em função da temperatura de recozimento e da espessura.

	Diminuição de NiO				Referencia			
Amostra	C.C7/E9 N	C.C7/E9 R1	C.C7/E9 R2	C.C7/E9 R3	C.C8/E7 N	C.C8/E7 R1	C.C8/E7 R2	C.C8/E7 R3
Espessura (A)	964	634	662	793	952	998	767	791
HiatoÓptico (eV)	2,72	2,48	2,67	2,81	2,57	2,63	2,06	2,07
	3,63					3,61		
	Aumento de NiO				Diminuição de V ₂ O ₅			
Amostra	C.C9/E8 N	C.C9/E8 R1	C.C9/E8 R2	C.C9/E8 R3	C.C10/E10 N	C.C10/E10 R1	C.C10/E10 R2	C.C10/E10 R3
Espessura (A)	1944	1347	1369	1408	490	452	502	570
Hiato Óptico (eV)	1,92	2,8	3,43	3,21	1,4	2,38	1,6	2,92
	3,52						2,42	
	Aumento de V ₂ O ₅							
Amostra	C.C11/E13 N		C.C11/E13 R1		C.C11/E13 R2		C.C11/E13 R3	
Espessura (A)	1950		1533		1607		1515	
Hiato Óptico (eV)	2,55		2,48		2,62		2,66	

5.2.3 V₂O₅/Ta₂O₅

Os hiatos energéticos, para este grupo de amostras, variam entre os 2,46eV e os 3,62eV, sendo que este, para a maioria das amostras ronda os 2,7eV. É importante referir que algumas amostras apresentam dois hiatos energéticos (o primeiro rondando os 2,7eV e o segundo por volta dos 3,5eV). Conseguiu-se verificar também que, as amostras recozidas a 400°C e a 500°C são, para a grande maioria das amostras, as que apresentam menor hiato energético, excepto para a amostra C.E4/C16 que é a amostra sem recozimento (N) que apresenta menor hiato. Pelo contrário a amostra que normalmente apresenta maiores hiatos energéticos é a amostra recozida a 600°C (R3).

No que diz respeito à alteração da espessura de V₂O₅ e Ta₂O₅ não é evidente qual o seu efeito sobre o hiato energético, pois dentro da mesma gama de espessura, mas com recozimentos diferentes, existem grandes variações. Se, por exemplo, só se observar a amostra recozida a 600°C pode-se dizer que quando se aumenta a espessura de V₂O₅ (C.E1/C13) o hiato diminui, ocorrendo o oposto quando a espessura deste diminui (C.E4/C16), mas o mesmo já não acontece para as outras amostras.

Tabela 5.6: Tabela resumo do hiato energético das amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 em função da temperatura de recozimento e da espessura.

	Aumento de V ₂ O ₅				Diminuição de Ta ₂ O ₅			
Amostra	C.E1/C13 N	C.E1/C13 R1	C.E1/C13 R2	C.E1/C13 R3	C.E2/C14 N	C.E2/C14 R1	C.E2/C14 R2	C.E2/C14 R3
Espessura (A)	2429	2333	2198	2486	1125	1180	1233	1177
Hiato Óptico (eV)	2,79	2,67	2,65	3,41	2,64	2,59	2,68	3,42
	3,39				3,62		3,52	
	Referência				Diminuição de V ₂ O ₅			
Amostra	C.E3/E15 N	C.E3/E15 R1	C.E3/E15 R2	C.E3/E15 R3	C.E4/E16 N	C.E4/E16 R1	C.E4/E16 R2	C.E4/E16 R3
Espessura (A)	1582	1615	1702	1651	1332	1216	1324	1385
Hiato Óptico (eV)	2,7	2,46	2,64	3,43	2,67	3,25	3,15	3,45

5.3 Propriedades Eléctricas

A caracterização eléctrica das amostras foi realizada através de: ensaios de efeito de Hall, medição da condutividade em função da temperatura, e por último medição do potencial termoeléctrico.

5.3.1 Efeito de Hall

Inicialmente é de referir que, para este ensaio, não se conseguiram obter valores para todas as amostras, pois, durante as medições surgiram erros devido à elevada resistividade de algumas amostras e por outras terem uma resistividade próxima do limite do equipamento. Devido a este facto, é importante referir também, que o tipo de portadores maioritários encontrados pelo equipamento pode não ser o correcto.

5.3.1.1 WO_3/SnO

Para se observar o efeito da espessura sobre as propriedades eléctricas obtidas neste ensaio optou-se por analisar as amostras recozidas a 600°C , pois são as únicas que existem para todas as espessuras estudadas. Observando a Tabela 5.7, pode-se verificar que, quer se aumente ou se diminua a espessura de WO_3 a mobilidade dos portadores de carga aumenta sempre, o mesmo se

verifica com o aumento da espessura de SnO, sendo o maior valor aquele que se verifica quando se diminui a espessura de WO₃ (1,72 cm²/Vs).

O efeito do recozimento sobre a mobilidade e a concentração de portadores de carga não é linear para as diferentes temperaturas de recozimento da amostra C.C2/E12. Tal pode estar relacionado com a formação de grãos sendo a mobilidade afectada pelos defeitos na fronteira de grão ou até pela existência de diferentes estados de oxidação que levam à variação das características de transporte de electrões no material. Atendendo às características exigidas para se ter um material com potencial termoeléctrico elevado (elevada mobilidade, elevada concentração de portadores e baixa resistividade) a amostra que possui melhores características é a obtida com maior espessura de SnO.

Tabela 5.7: Tabela resumo dos resultados obtidos no ensaio de efeito de Hall para as amostras de WO₃/SnO em função da temperatura de recozimento e da espessura.

	Referência	Diminuição de WO ₃		
Amostra	C.C1/E11 R3	C.C2/E12 R1	C.C2/E12 R2	C.C2/E12 R3
Espessura (A)	1817	949	989	995
Resistividade (Ω.cm)	9,32×10 ⁺⁵	3,62×10 ⁺³	4,27×10 ⁺³	9,85×10 ⁺³
Mobilidade (cm ² /Vs)	0,184	8,32×10 ⁻³	34,7	1,72
Concentração (cm ⁻³)	-3,60×10 ⁺¹³	-2,07×10 ⁺¹⁷	4,21×10 ⁺¹³	-3,68×10 ⁺¹⁴
Tipo maioritário de portadores	tipo-n	tipo-n	tipo-p	tipo-n
	Aumento de WO ₃	Aumento de SnO		
Amostra	C.C3/E14 R3	C.C4/E15 R3		
Espessura (A)	3129	2014		
Resistividade (Ω.cm)	1,54×10 ⁺⁵	4,33×10 ⁻³		
Mobilidade (cm ² /Vs)	1,45	1,36		
Concentração (cm ⁻³)	2,80×10 ⁺¹³	-1,06×10 ⁺¹⁵		
Tipo maioritário de portadores	tipo-p	tipo-n		

5.3.1.2 NiO/V₂O₅

Como na grande maioria das amostras não foi possível medir o efeito de Hall (devido à resistividade das amostras ser muito elevada), apresentam-se apenas as amostras indicadas na Tabela 5.8. Avaliando o recozimento destas duas amostras, verifica-se que quando são recozidas a 400°C a mobilidade diminui para ambas as amostras, pode-se verificar também que estas amostras apresentam portadores do tipo-p (carga positiva).

Tabela 5.8: Tabela resumo dos resultados obtidos no ensaio de efeito de Hall para as amostras de NiO/V₂O₅ em função da temperatura de recozimento e da espessura.

	Diminuição NiO	Referência	Aumento de NiO	
Amostra	C.C7/E9 R2	C.C8/E7 N	C.C9/E8 R2	C.C9/E8 R3
Espessura (A)	662	952	1369	1408
Resistividade (Ω.cm)	$2,65 \times 10^{+5}$	$5,25 \times 10^{+6}$	0,639	$8,62 \times 10^{+6}$
Mobilidade (cm ² /Vs)	1,31	1,48	98,5	1,34
Concentração (cm ⁻³)	$-1,81 \times 10^{+13}$	$8,02 \times 10^{+11}$	$-9,91 \times 10^{+16}$	$-5,39 \times 10^{+11}$
Tipo maioritário de portadores	tipo-n	tipo-p	tipo-n	tipo-n
	Diminuição de V ₂ O ₅		Aumento de V ₂ O ₅	
Amostra	C.C10/E10 N	C.C10/E10 R1	C.C11/E13 N	C.C11/E13 R1
Espessura (A)	490	452	1950	1533
Resistividade (Ω.cm)	$5,00 \times 10^{+6}$	$3,31 \times 10^{+6}$	$3,06 \times 10^{+3}$	$3,13 \times 10^{+4}$
Mobilidade (cm ² /Vs)	28,9	2,59	5,79	0,0689
Concentração (cm ⁻³)	$4,32 \times 10^{+10}$	$7,29 \times 10^{+11}$	$3,53 \times 10^{+14}$	$-2,89 \times 10^{+15}$
Tipo maioritário de portadores	tipo-p	tipo-p	tipo-p	tipo-n

De realçar que deste grupo de amostras a que apresenta melhores características para os fins pretendidos é a que se obtém aumentando a espessura de NiO relativamente à espessura da amostra de referência, apresentando a resistividade mais baixa, a concentração de portadores e mobilidade mais elevadas.

5.3.1.3 V₂O₅/Ta₂O₅

As amostras de V₂O₅/Ta₂O₅ são as mais resistivas e por isso apresentam menores valores no ensaio de efeito de Hall. A Tabela 5.9 apresenta os valores obtidos é de notar que as amostras apresentam todas portadoras de carga do tipo-p, no entanto a sua resistividade é bastante elevada e a mobilidade muito baixa.

Tabela 5.9: Tabela resumo dos resultados obtidos no ensaio de efeito de Hall para as amostras de V₂O₅/Ta₂O₅ em função da temperatura de recozimento e da espessura.

Amostra	C.E1/E13 R2	C.E4/C16 R1	C.E4/C16 R2
Espessura (Å)	2198	1216	1324
Resistividade (Ω.cm)	$1,64 \times 10^{+5}$	$7,26 \times 10^{+5}$	$4,70 \times 10^{+4}$
Mobilidade (cm ² /Vs)	0,585	2,74	0,0451
Concentração (cm ⁻³)	$6,52 \times 10^{+13}$	$3,14 \times 10^{+12}$	$2,94 \times 10^{+15}$
Tipo maioritário de portadores	tipo-p	tipo-p	tipo-p

5.3.2 Condutividade em função da temperatura

5.3.2.1 WO₃/SnO

A condutividade foi avaliada para todas as amostras de WO₃/SnO, mas neste tópico só serão apresentados os gráficos das amostras que mostram melhores valores de condutividade, pois são as amostras com maior importância para o fim desejado, para uma célula de Peltier ideal o material a utilizar (tipo-p e tipo-n) devem possuir elevada condutividade eléctrica e elevado coeficiente de Seebeck.

No que diz respeito à condutividade, para o grupo de amostras em estudo, pode-se verificar que, para todas as espessuras, a amostra com maior condutividade é a recozida a temperatura de 600°C (R3), isto pode ser explicado pelo facto destas ligas serem resistivas.

Se, para analisar o efeito da espessura, só se observar as amostras recozidas à temperatura de 600°C (R3) verifica-se que quando se aumenta a espessura de SnO (C.C4/E15) a condutividade aumenta substancialmente, o mesmo acontece quando se diminui a espessura de WO₃ (C.C2/E12), isto indica que o WO₃ contribui para o efeito resistivo da amostra. (Figura 5.11)

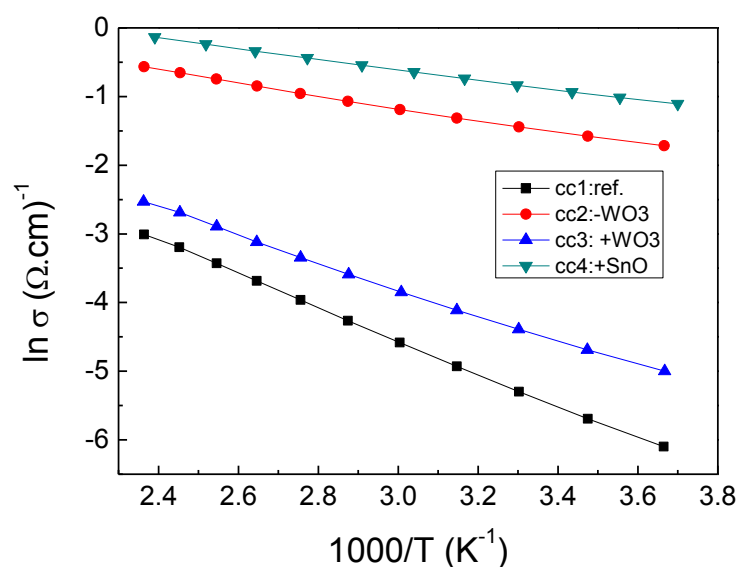


Figura 5.11: Variação da condutividade em função da temperatura para as amostras com um recozimento de 600°C (R3).

Para estas amostras a energia de activação varia entre os 0,34eV e os 0,06eV como se pode verificar através da Tabela 5.10. É de referir também que as amostras que apresentam menores energias de activação são as que têm maiores condutividades e vice-versa. Sendo por isso as amostras recozidas a 600°C (R3) as que possuem menores energias de activação e as amostras sem recozimento as com maior energia de activação.

Tabela 5.10: Tabela resumo da energia de activação e condutividade das amostras de WO₃/SnO em função da temperatura de recozimento e da espessura.

	Referência				Diminuição de WO ₃			
Amostra	C.C1/E11 N	C.C1/E11 R1	C.C1/E11 R2	C.C1/E11 R3	C.C2/E12 N	C.C2/E12 R1	C.C2/E12 R2	C.C2/E12 R3
Espessura (Å)	1899	1842	1885	1817	985	949	989	995
Energia de Activação (eV)	0,29	0,13	0,10	0,21	0,21	0,24	0,24	0,08
Condutividade (Ω.cm) ⁻¹	5,33×10 ⁻⁵	2,99×10 ⁻³	1,41×10 ⁻³	4,98×10 ⁻³	4,78×10 ⁻³	1,31×10 ⁻³	7,84×10 ⁻⁴	0,237
	Aumento de WO ₃				Aumento SnO			
Amostra	C.C3/E14 N	C.C3/E14 R1	C.C3/E14 R2	C.C3/E14 R3	C.C4/E15 N	C.C4/E15 R1	C.C4/E15 R2	C.C4/E15 R3
Espessura (Å)	3158	3112	3163	3129	2030	2063	1931	2014
Energia de Activação (eV)	0,34	0,23	0,17	0,16	---	0,26	0,12	0,06
Condutividade (Ω.cm) ⁻¹	3,45×10 ⁻⁵	4,12×10 ⁻⁷	1,88×10 ⁻⁴	1,24×10 ⁻²	---	1,26×10 ⁻⁴	6,44×10 ⁻²	0,432

5.3.2.2 NiO/V₂O₅

Tal como aconteceu anteriormente, neste caso só serão apresentados os gráficos das amostras de NiO/V₂O₅ que obtiveram melhores valores de condutividade, pois existem amostras com muito baixos valores de condutividade (na ordem dos 10⁻⁹) que não são relevantes para o fim desejado.

Através da Tabela 5.11 é possível verificar, no que diz respeito à condutividade, que para a grande maioria das amostras em estudo e independentemente da espessura, a amostra sem recozimento (N) é que apresenta melhores condutividades, sendo que a amostra C.C11/E13 N é de todas a que apresenta melhor valor de condutividade, com 0,15 (Ω.cm)⁻¹. Como as amostras sem recozimento (N) são as que apresentam melhor valor de condutividade optou-se por só observar estas amostras, afim de analisar o efeito da espessura sobre a condutividade. Observando a Figura 5.12 pode-se verificar que quando se aumenta a espessura de V₂O₅, amostra C.C11/E13, aumenta o valor de condutividade, pelo contrário, quando se aumenta a quantidade de NiO (C.C9/E8) a condutividade apresenta o seu valor mais baixo, isto pode dever-se ao facto de, o V₂O₅ ter melhores propriedades eléctricas. Todas as outras amostras (C.C10/E10, C.C7/E9 e C.C8/E7) apresentam valores semelhantes de condutividade na ordem dos 10⁻³ (Ω.cm)⁻¹.

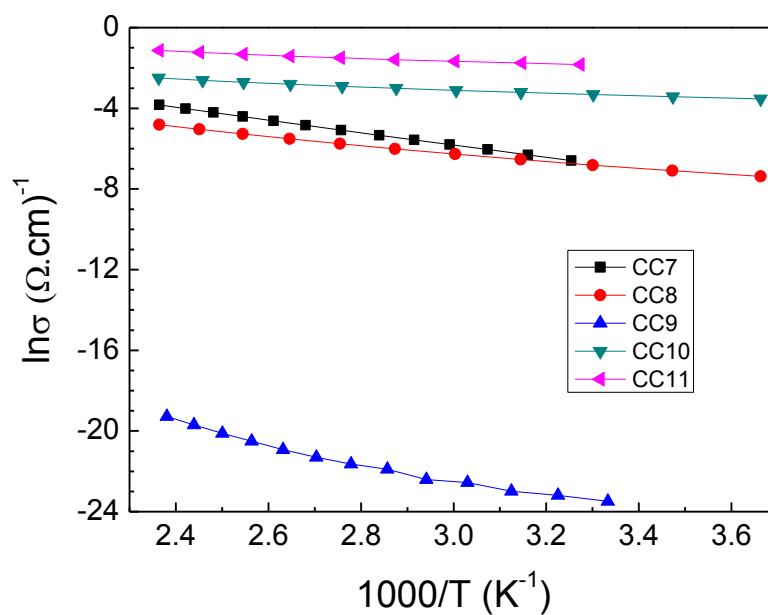


Figura 5.12: Variação da condutividade em função da temperatura para as amostras de NiO/V₂O₅ sem recozimento (N).

No que diz respeito à energia de activação, para este grupo de amostras, os valores variam entre os 0,67eV e os 0,049eV, sendo que a amostra C.C11/E13 é, de todas a que apresenta valores mais baixos de energia de activação (Tabela 5.11).

Tabela 5.11: Tabela resumo da energia de activação e condutividade das amostras de NiO/V₂O₅ em função da temperatura de recozimento e da espessura.

	Diminuição de NiO				Referência			
Amostra	C.C7/E9 N	C.C7/E9 R1	C.C7/E9 R2	C.C7/E9 R3	C.C8/E7 N	C.C8/E7 R1	C.C8/E7 R2	C.C8/E7 R3
Espessura (Å)	964	634	662	793	952	998	767	791
Energia de Activação (eV)	0,27	0,07	0,18	0,52	0,17	0,21	0,22	0,47
Condutividade (Ω.cm) ⁻¹	1,12×10 ⁻³	6,2×10 ⁻⁶	5,8×10 ⁻³	1,5×10 ⁻¹²	1,10×10 ⁻³	4,44×10 ⁺³	4,94×10 ⁻⁴	1,05×10 ⁻⁹
	Aumento de NiO				Diminuição de V ₂ O ₅			
Amostra	C.C9/E8 N	C.C9/E8 R1	C.C9/E8 R2	C.C9/E8 R3	C.C10/E1 0 N	C.C10/E10 R1	C.C10/E10 R2	C.C10/E10 R3
Espessura (Å)	1944	1347	1369	1408	490	452	502	570
Energia de Activação (eV)	0,45	0,21	0,1	0,32	0,07	0,41	0,67	0,47
Condutividade (Ω.cm) ⁻¹	1,23×10 ⁻⁷	7,75×10 ⁻⁷	1,4×10 ⁻⁶	1,3×10 ⁻⁶	4,90×10 ⁻³	8,92×10 ⁻⁸	2,40×10 ⁻¹¹	5,98×10 ⁻⁹
	Aumento de V ₂ O ₅							
Amostra	C.C11/E13 N		C.C11/E13 R1		C.C11/E13 R2		C.C11/E13 R3	
Espessura (Å)	1950		1533		1607		1515	
Energia de Activação (eV)	0,065		0,051		0,049		0,31	
Condutividade (Ω.cm) ⁻¹	1,50×10 ⁻¹		2,89×10 ⁻⁵		7,49×10 ⁻⁵		4,21×10 ⁻⁷	

5.3.2.3 V₂O₅/Ta₂O₅

Para este conjunto de amostra optou-se por não considerar a amostra C.E2/C14, ou seja, a amostra onde se diminui a espessura de Ta₂O₅, pois apresenta valores de condutividade muito baixos, na ordem 10⁻¹² (Ω.cm)⁻¹.

É possível constatar, através da Tabela 5.12, que, independente da espessura, as amostras recozidas a 400°C (R1) e a 500°C (R2) são na maioria as amostras que apresentam maior valor de condutividade, com excepção para a amostra C.E3/E15, pois esta amostra sem recozimento (N) é a que apresenta maiores valores de condutividade. Pelo contrário a amostra recozida a 600°C (R3) é a que apresenta menores condutividades, sendo este valor na ordem dos 10⁻¹¹ (Ω/cm).

Neste caso, não é possível verificar qual o efeito da espessura sob a condutividade, pois, independentemente de se aumentar ou diminuir a espessura de V₂O₅ a condutividade aumenta sempre,

para as amostras com melhor condutividade (R1 e R2), pois a condutividade da amostra de referência recozida a 400°C e a 500°C é muito baixa (na ordem os 10^{-11}).

No que diz respeito à energia de activação, para este grupo de amostras, os valores variam entre os 0,57eV (C.E1/C13 R1) e os 0,10eV (CE3/C15 R3), isto porque se exclui a amostra C.E2/C14

Tabela 5.12: Tabela resumo da energia de activação e condutividade das amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 em função da temperatura de recozimento e da espessura.

	Aumento de V_2O_5				Diminuição de Ta_2O_5			
Amostra	C.E1/C13 N	C.E1/C13 R1	C.E1/C13 R2	C.E1/C13 R3	C.E2/C14 N	C.E2/C14 R1	C.E2/C14 R2	C.E2/C14 R3
Espessura (A)	2429	2333	2198	2486	1125	1180	1233	1177
Energia de Activação (eV)	0,25	0,57	0,15	0,25	0,093	0,15	0,059	0,088
Condutividade (Ω/cm)	$1,56 \times 10^{-4}$	$7,61 \times 10^{-4}$	$2,67 \times 10^{-2}$	$4,38 \times 10^{-10}$	$1,95 \times 10^{-12}$	$3,85 \times 10^{-11}$	$2,43 \times 10^{-11}$	$2,83 \times 10^{-12}$
	Referência				Diminuição de V_2O_5			
Amostra	C.E3/E15 N	C.E3/E15 R1	C.E3/E15 R2	C.E3/E15 R3	C.E4/E16 N	C.E4/E16 R1	C.E4/E16 R2	C.E4/E16 R3
Espessura (A)	1582	1615	1702	1651	1332	1216	1324	1385
Energia de Activação (eV)	0,25	0,29	0,12	0,10	0,14	0,2	0,22	0,18
Condutividade (Ω/cm)	$2,92 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-11}$	$1,37 \times 10^{-11}$	$6,21 \times 10^{-12}$	$1,15 \times 10^{-11}$	$2,02 \times 10^{-2}$	$2,06 \times 10^{-3}$	$3,39 \times 10^{-12}$

5.3.3 Ensaios Termoeléctricos

Nos ensaios termoeléctricos avaliou-se o potencial termoeléctrico das amostras, quando sujeitas a uma diferença de temperatura (potencial termoeléctrico) criada entre os dois contactos da amostra, os mesmos utilizados para medir a condutividade. O gradiente de temperatura foi mantido praticamente constante em 15°C. É importante referir também que o potencial termoeléctrico foi medido duas vezes (2 ensaios) no mesmo contacto mudando só a posição, ou seja, o contacto que da primeira vez estava na fonte quente passa, na segunda medição, para o contacto que arrefece.

Existem discrepâncias entre o tipo de portadores maioritários de carga apresentados no ensaio de efeito de Hall e nos ensaios termoeléctricos, por isso considera-se os valores dos ensaios termoeléctricos como os mais correctos uma vez que para o efeito de Hall os valores de resistividade estão muito próximos do limite do equipamento havendo por isso uma grande incerteza quanto ao tipo de portadores de carga.

Os resultados obtidos para as amostras de WO_3/SnO estão apresentados na Tabela 5.13, onde se pode verificar que todas as amostras possuem portadores maioritariamente de carga do tipo-n (com carga negativa), independentemente da sua espessura e da temperatura de recozimento. É de importância referir que muitas amostras não apresentaram um potencial termoelétrico mensurável com o equipamento existente.

É possível verificar, através da observação da Tabela 5.14, que, a grande maioria das amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ apresentam, maioritariamente, portadores de carga do tipo-n, ou seja, com carga negativa. A única exceção existente é a amostra C.C9/E8 N (possui portadores de carga do tipo-p), mas, como se pode verificar esta amostra apresenta um baixo potencial termoelétrico bem como uma baixa condutividade, quando a amostra é recozida passa a ter portadores de carga do tipo-n.

A Tabela 5.15 apresenta os resultados das amostras de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ obtidos durante este ensaio, é possível verificar que as amostras recozidas a 400°C e 500°C são aquelas que apresentam melhores valores de condutividade. É possível verificar também, que, todas as amostras apresentam, para este ensaio, portadores de carga do tipo-n, ou seja, com carga negativa. E que os valores variam entre os -0,48mV e os -11,3mV, sendo que a amostra que possui valor mais elevado é a C.E4/C16 R2.

Tabela 5.13: Tabela resumo dos diferentes ensaios termoelectricos realizados para as amostras de WO_3/SnO (com $\Delta T = 15^\circ\text{C}$) em função da temperatura de recozimento e da espessura.

		Referência		Diminuição de WO_3			
Amostra		C.C1/E11 R1	C.C1/E11 R2	C.C2/E12 N	C.C2/E12 R1	C.C2/E12 R2	C.C2/E12 R3
Espessura (Å)		1842	1885	985	949	989	995
Potencial Termoelectrico (mV)	1º Ensaio	-0,99 a -1,36	-1,27 a -1,3	-0,48 a -1,86	-0,75 a -0,84	-1,23 a -1,24	-1,26 a -1,28
	2º Ensaio	-1,9 a -3,51	-1,29 a -1,47	-0,64 a -1,88	-0,99 a -1,22	-0,99 a -1,1	-1,28 a -1,32
		Diminuição de WO_3		Aumento de SnO			
Amostra		C.C3/E14 R2	C.C3/E14 R3	C.C4/E15 R2		C.C4/E15 R3	
Espessura (Å)		3163	3129	1931		2014	
Potencial Termoelectrico (mV)	1º Ensaio	-1,25 a -1,62	-11,3 a -26,2	-1,08 a -1,2		-0,76 a -0,75	
	2º Ensaio	-1,1 a -1,71	-10,5 a -26,5	-1,30 a -1,44		-0,86 a -0,97	

Tabela 5.14: Tabela resumo dos diferentes ensaios termoelectricos realizados para as amostras de NiO/V₂O₅ (com $\Delta T = 15^\circ\text{C}$) em função da temperatura de recozimento e da espessura.

		Diminuição de NiO		Referência	
Amostra		C.C7/E9 R1	C.C7/E9 R2	C.C8/E7 R1	C.C8/E7 R2
Espessura (Å)		634	662	998	767
Potencial Termoelectrico (mV)	1º Ensaio	-1,7 a -4	-3,1 a -4,34	-2,69 a -2,71	-10,0 a -22,9
	2º Ensaio	-2,10 a -4,80	-4,0 a -4,47	-2,53 a -2,60	-7,4 a -12,5
		Aumento de NiO			
Amostra		C.C9/E8 N		C.C9/E8 R1	
Espessura (Å)		1944		1347	
Potencial Termoelectrico (mV)	1º Ensaio	0,023 a 0,024		-0,1 a -0,102	
	2º Ensaio	0,043 a 0,044		-0,1 a -0,103	
		Aumento de V ₂ O ₅			
Amostra		C.C11/E13 R1		C.C11/E13 R2	
Espessura (Å)		1533		1607	
Potencial Termoelectrico (mV)	1º Ensaio	-2,67 a -2,69		-2,96 a -3,02	
	2º Ensaio	-2,02 a -2,1		-3,05 a -3,31	

Tabela 5.15: Tabela resumo dos diferentes ensaios termoelectricos realizados para as amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 (com $\Delta T = 15^\circ C$) em função da temperatura de recozimento e da espessura.

		Aumento de V_2O_5		Diminuição de Ta_2O_5	
Amostra		C.E1/C13 R1	C.E1/C13 R2	C.E2/C14 N	C.E2/C14 R1
Espessura (Å)		2333	2198	1125	1180
Potencial Termoelectrico (mV)	1º Ensaio	-3,38 a -3,40	-3,89 a -3,96	-0,48 a -1,86	-2,74 a -2,90
	2º Ensaio	-3,40 a -3,43	-2,43 a -2,56	-0,64 a -1,88	-2,6 a -2,74
		Referência		Diminuição de V_2O_5	
Amostra		C.E3/C15 R2		C.E4/C16 R2	
Espessura (Å)		1702		1324	
Potencial Termoelectrico (mV)	1º Ensaio	-2,97 a -3,26		-7,4 a -10,3	
	2º Ensaio	-3,70 a -4,06		-7,9 a -11,1	

5.4 Selecção das melhores amostras.

De todas as amostras apresentadas anteriormente escolheram-se aquelas que apresentam melhores propriedades termoeléctricas, ou seja, melhor condutividade em função da temperatura e melhor potencial termoeléctrico, isto, com o objectivo de serem estudadas com maior detalhe.

As amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 escolhidas foram as seguintes: C.E1/C13 R1, C.E1/C13 R2, C.E4/C16 R1 e C.E4/C16 R1. No caso das amostras de NiO/V_2O_5 as amostras escolhidas foram C.C8/E7 N, C.C8/E7 R1 e C.C11/E13 N. Por último as amostras de WO_3/SnO seleccionadas foram as seguintes: C.C2/E12 R3, C.C3/E14 N, C.E3/E14 R3 e C.C4/E15R3. Pois, tal como foi referido anteriormente, todas estas amostras são as que apresentam maior valor de condutividade e de potencial termoeléctrico. No caso particular da amostra C.C11/E13 N, apesar de não ter sido possível determinar o potencial termoeléctrico da amostra, estudou-se o efeito Seebeck, pois esta é uma das amostras que apresenta um dos maiores valores de condutividade ($0,15 (\Omega.cm)^{-1}$).

Para as amostras apresentadas anteriormente foi determinado o factor de potência (PF), e o coeficiente de Seebeck, visto que estas propriedades são bastantes importantes na escolha do material para a célula de Peltier.

No caso do factor de potência (PF) este depende directamente do coeficiente de Seebeck determinado anteriormente e da condutividade do material. Este pode ser determinado pela seguinte expressão:

$$PF = \sigma \times \alpha^2 \quad (15)$$

Onde:

σ é a condutividade característica do material ($(\Omega m)^{-1}$);

α é o coeficiente de Seebeck ($\mu V/K$).

A determinação do coeficiente de Seebeck (S) foi realizada com o mesmo equipamento onde se efectuou os ensaios termoeléctricos, usando para este caso um termopar. Esta medição consiste em medir a diferença de potencial para uma determinada diferença de temperatura, ou seja, variando o gradiente de temperatura. Com os dados adquiridos durante esses ensaios traçou-se um gráfico V versus ΔT , determinando-se posteriormente o declive da recta que é proporcional ao coeficiente de Seebeck (eq.1).

A Tabela 5.16 apresenta os resultados de PF e S. Verifica-se que as amostra C.E1/C13 R2, C.C2/E12 R3, C.C3/E14 R3 e a C.C4/E15 R3 são as que apresentam, os maiores valores de PF e

de S, por isso, estas amostras foram estudadas com maior pormenor fazendo-se assim a sua caracterização estrutural e a caracterização morfológica apresentada a seguir.

Tabela 5.16: Tabela resumo dos coeficientes de performasse e dos coeficientes de Seebeck para as diferentes amostras.

Amostra	S ($\mu\text{V/K}$)	PF ($\mu\text{V}^2/(\Omega\text{mk}^2)$)
C.C8/E7 R1	$-2,80 \times 10^{+2}$	$3,48 \times 10^{-7}$
C.C11/E13 N	$6,25 \times 10^0$	$5,88 \times 10^{-9}$
C.E1/C13 R1	$-2,64 \times 10^{+2}$	$5,30 \times 10^{-8}$
C.E1/C13 R2	$-3,37 \times 10^{+2}$	$3,05 \times 10^{-6}$
C.C2/E12 R3	$-1,20 \times 10^{+2}$	$3,41 \times 10^{-6}$
C.C3/E14 R3	$-3,15 \times 10^{+2}$	$1,23 \times 10^{-6}$
C.C4/E15 R3	$-1,37 \times 10^{+2}$	$8,06 \times 10^{-6}$

5.5 Caracterização Estrutural – DRX

A caracterização estrutural das amostras foi realizada através de ensaios de difracção de raios-X, sendo que, neste capítulo só serão apresentadas os resultados para as amostras seleccionadas anteriormente, por este motivo não é possível verificar qual o efeito da temperatura de recozimento sob as propriedades estruturais.

A Figura 5.13 permite verificar a existência de um pico de difracção associado aos planos (20-2) do WO_3 localizado a 25° de 2θ , este pico, é comum para as três amostras de WO_3 estudadas.

Para a amostra C.C3/E14 R3 (Figura 5.14) é possível identificar três picos principais de WO_3 , o pico (002) e o pico (20-2) situados muito próximos um do outro, a aproximadamente 25° , e o pico (20-4) localizado a 35° . Nesta amostras todos os picos existentes são de WO_3 .

A última amostra de WO_3/SnO estudada (Figura 5.15 – amostra C.C4/E15 R3), apresenta os mesmos picos identificados anteriormente, com diferença na intensidade dos picos, sendo que para esta amostra o pico (002) não se destaca.

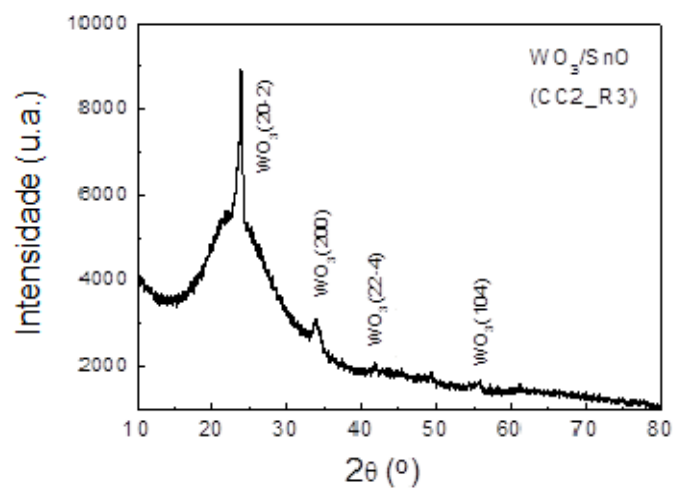


Figura 5.13: Espectros de difração de raio-X, para a amostra C.C2/E12 R3 (menor espessura de WO₃).

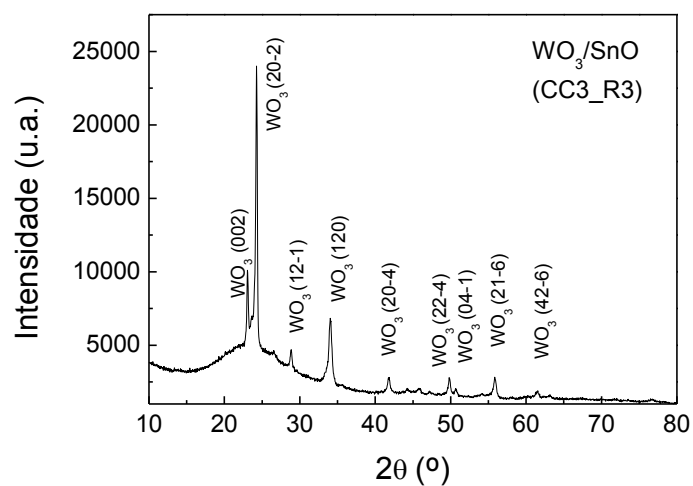


Figura 5.14: Espectros de difração de raio-X, para a amostra C.C3/E14 R3 (maior espessura de WO₃).

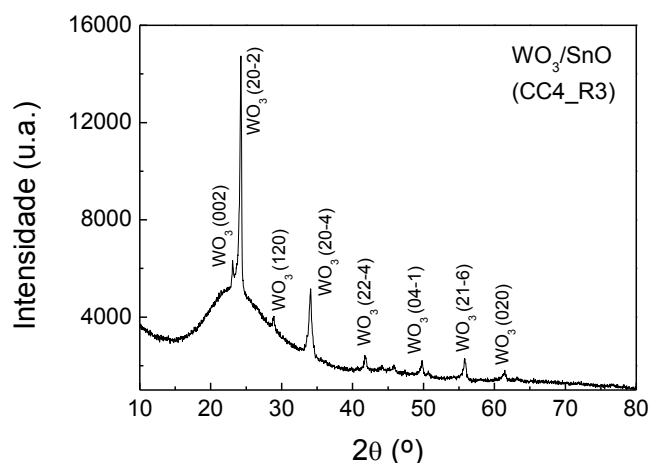


Figura 5.15: Espectros de difracção de raio-X, para a amostra C.C4/E15 R3 (maior espessura de SnO).

Quando se compara as três amostras de WO₃/SnO é possível verificar que o pico (20-2) do WO₃ localizado a 25° é, de todos os picos, o que apresenta maior intensidade, apesar de, esta intensidade aumentar bastante para a amostra C.C3/E14 R3 (Figura 5.14), ou seja, quando se aumenta a espessura de WO₃, é possível verificar também que a amostra C.C3/E14 R3 (Figura 5.14) e a amostra C.C4/E15 R3 (Figura 5.15), apresentam espectros de difracção bastante semelhantes ao contrário da amostra C.C2/E12 R3 onde não se distinguem os picos (002) e (20-4). Por último é de referir que não estão presentes, para as três amostras em estudo, picos de SnO, isto pode dever-se ao facto de a espessura depositada deste, ser bastante inferior quando comparada com a espessura de WO₃, ou ao facto de este esteja amorfo, ou seja, sem planos cristalinos

No que diz respeito à amostra de V₂O₅/Ta₂O₅ (amostra C.E1/C13 R2), é possível observar a existência de dois picos de V₂O₅ associados aos planos (010) e (111) localizados a aproximadamente 20° de 2θ (Figura 5.16).

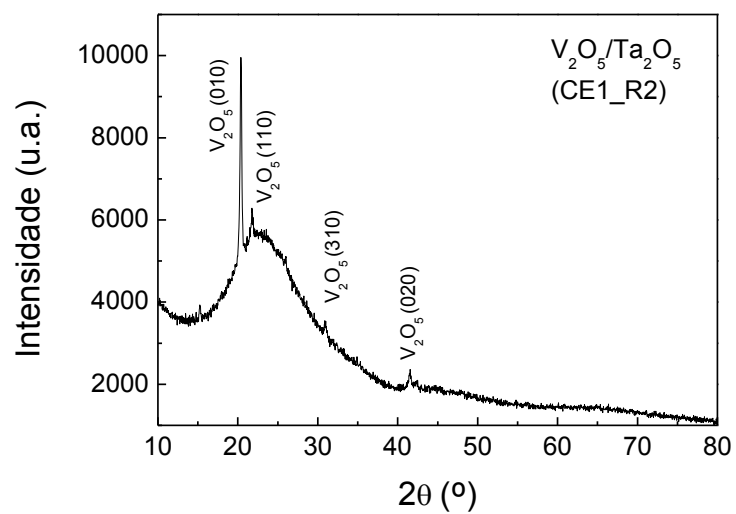


Figura 5.16: Espectros de difração de raio-X, para a amostra C.E1/C13 R2 (aumento de V₂O₅).

Os resultados mostram que as amostras selecionadas são policristalinas dominando a fase de material mais espesso, WO₃ no caso das amostras de WO₃/SnO, V₂O₅ no caso das amostras de V₂O₅/Ta₂O₅. Importa portanto no futuro estudar a estequiometria deste composto por outras técnicas. De notar ainda que todas amostras não recozidas são amorfas.

5.6 Caracterização Morfológica – SEM

A caracterização morfológica foi realizada através de ensaios de microscopia electrónica de varrimento, frequentemente designada por SEM (Scanning Electron Microscopy), sendo que, tal como acontecia anteriormente, só serão apresentadas as figuras das análises SEM das amostras que apresentam melhores resultados.

A Figura 5.17 diz respeito à amostra de V_2O_5/Ta_2O_5 recozida a 500°C e com uma espessura de 2098\AA (C.E2/C14 R2). Observando a figura verifica-se que os grãos não se encontram bem definidos, principalmente na Figura 5.17 **a)** que corresponde a uma ampliação de 50.00KX e a Figura 5.17 **b)** que corresponde a uma maior ampliação. Verifica-se nesta amostra uma morfologia superficial formada por grãos inferiores a 50nm dispersos por toda a amostra, o que está de acordo com os resultados de DRX.

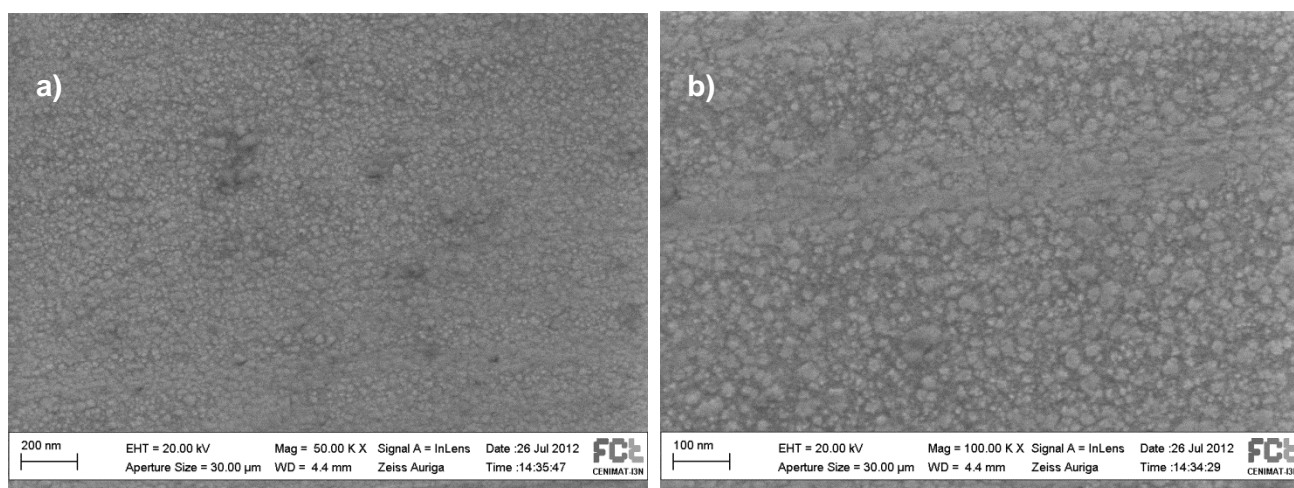


Figura 5.17: Imagens obtidas por SEM, para a amostra C.E1/C13 R2 (V_2O_5/Ta_2O_5) **a)** com uma ampliação de 50.00KX; **b)** com uma ampliação de 100.00KX.

No que diz respeito às três amostras de WO_3/SnO , através da análise e comparação das figuras 5.18, 5.19 e 5.20 é possível verificar que os grãos apresentam-se mais definidos para a amostra C.C3/E14 R3 (Figura 5.19), ou seja, quando a espessura de WO_3 aumenta, tal observação está também de acordo com os dados analisados na caracterização estrutural – DRX. Para as três amostras pode-se observar diversos grãos dispostos de uma forma organizada e colunar e com dimensões inferiores a 50nm .

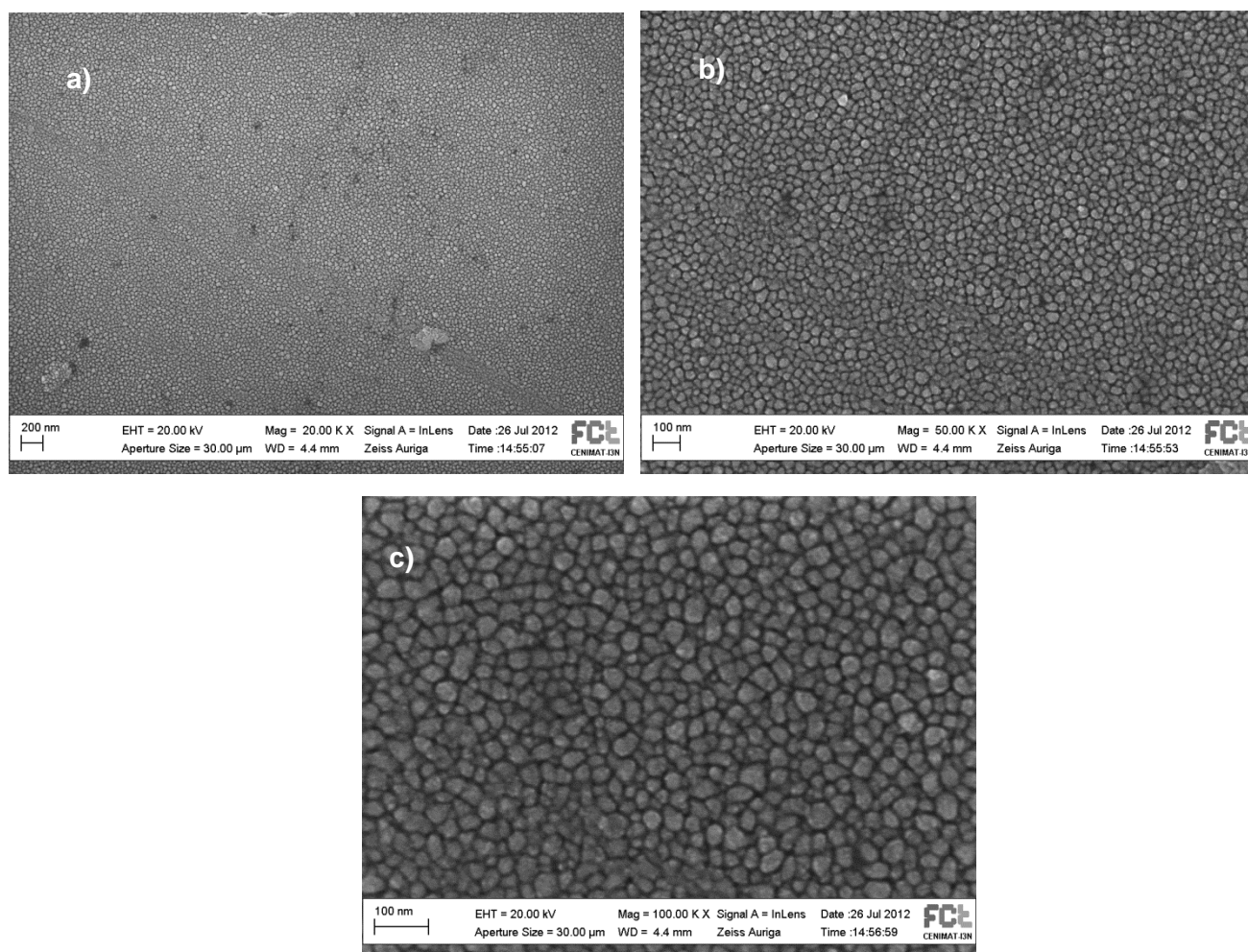


Figura 5.18: Imagens obtidas por SEM para a amostra C.C2/E12 R3 (WO₃/SnO) **a)** com uma apiação de 20.00KX; **b)** com uma apiação de 50.00KX; **c)** com uma apiação de 100.00KX.

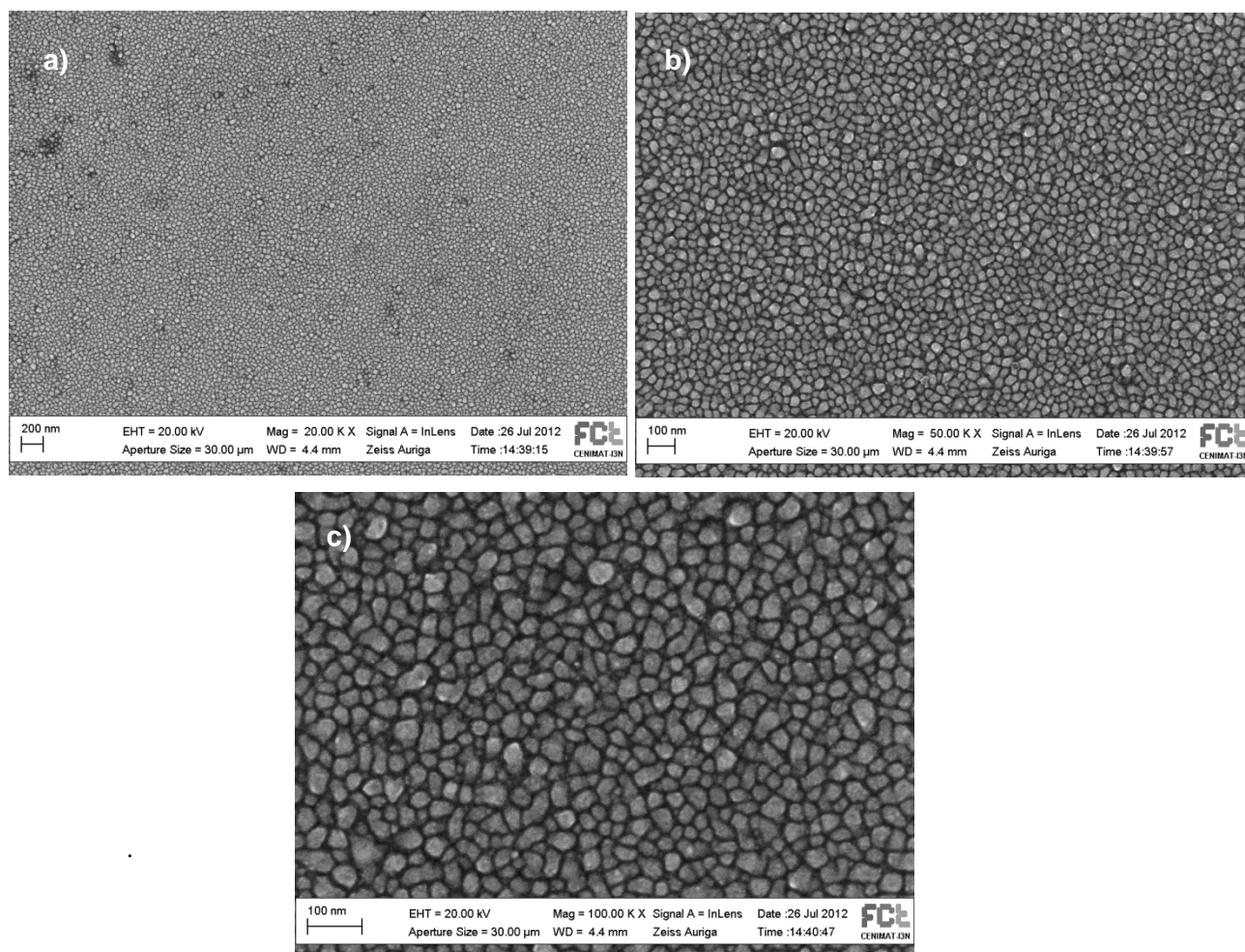
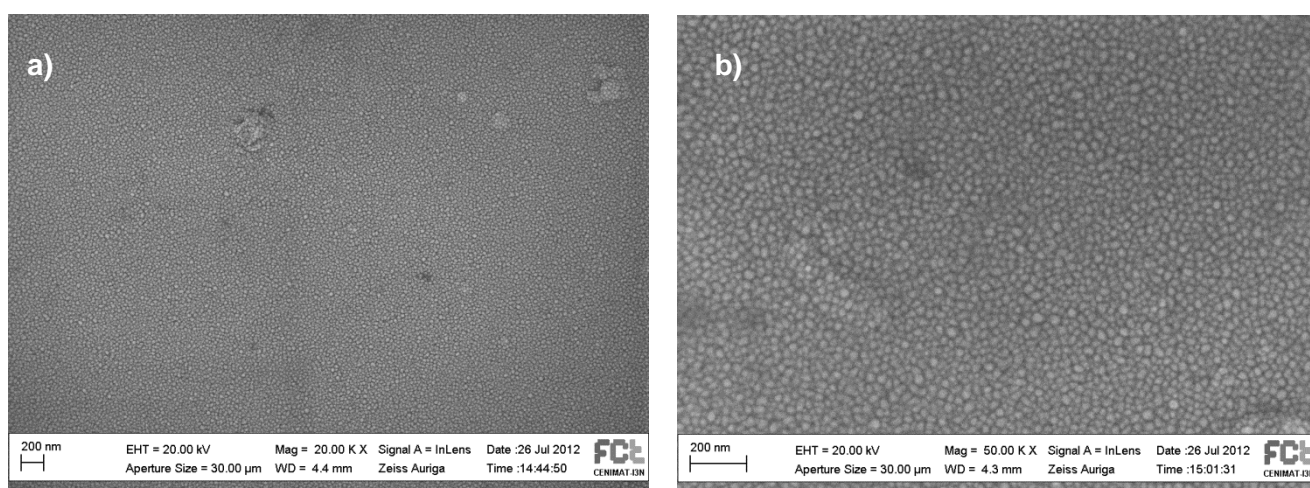


Figura 5.19: Imagens obtidas por SEM, para a amostra C.C3/E14 R3 (WO_3/SnO) **a)** com uma aplicação de 20.00KX; **b)** com uma aplicação de 50.00KX; **c)** com uma aplicação de 100.00KX.



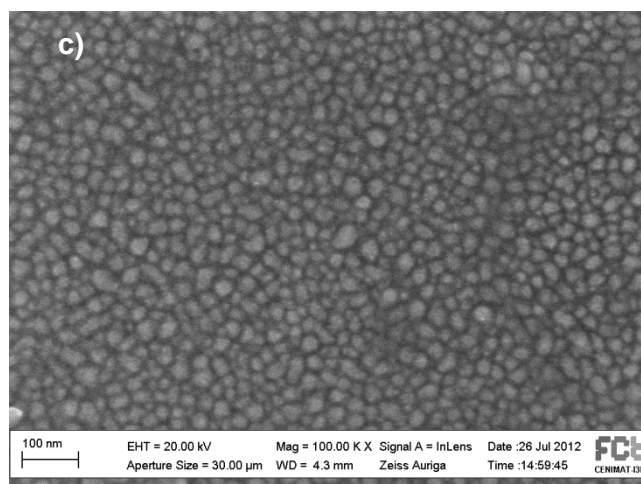


Figura 5.20: Imagens obtidas por SEM, para a amostra C.C4/E15 R3 (WO_3/SnO) **a)** com uma aplicação de 20.00KX; **b)** com uma aplicação de 50.00KX; **c)** com uma aplicação de 100.00KX.

Os resultados apresentados mostram que a morfologia superficial das amostras seleccionadas não é significativamente influenciada pela variação de espessuras utilizadas. Os grãos tem um crescimento preferencial na direcção perpendicular ao substrato e dimensões inferiores a 50nm.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho estudou-se a produção de filmes finos utilizando as seguintes ligas: óxido de vanádio - V_2O_5 ; óxido de tântalo - Ta_2O_5 ; óxido de tungsténio - WO_3 ; óxido de estanho - SnO ; óxido de níquel - NiO , pretendendo-se agrupar estas ligas em diferentes estruturas. Assim foram estudados filmes de V_2O_5/Ta_2O_5 , NiO/V_2O_5 , WO_3/SnO , estas ligas foram depositadas em vidro corning, previamente tratado, e utilizando duas técnicas de deposição: evaporação térmica resistiva e evaporação térmica assistida por canhão de electrões. Estas estruturas/ligas foram as escolhidas, pois apesar de já existirem diversos estudos sobre dispositivos termoeléctricos de filme fino, estes não envolvem estas estruturas. Sendo por isso uma inovação que poderá trazer bastantes vantagens, principalmente económicas, mesmo que estes novos materiais apresentem propriedades inferiores aos existentes.

Para todas as amostras em estudo partiu-se de uma espessura pré-definida (por estudos anteriores) e aumentou-se ou diminuiu-se a espessura das camadas com o objectivo de estudar a sua influência nas propriedades eléctricas e termoeléctricas dos filmes. Para este fim, foram realizadas as seguintes técnicas de caracterização: perfilometria, avaliação do efeito de Hall, medição do potencial termoeléctrico e a condutividade em função da temperatura. Para além disso, tendo-se verificado que as amostras eram visualmente semitransparentes, estudaram-se também as propriedades ópticas, nomeadamente a transmitância, reflectância e hiato óptico. Para além do efeito da variação da espessura das camadas, estudou-se também o efeito do recozimento após deposição tendo-se realizado recozimentos a 400, 500 e 600°C à pressão atmosférica.

Por último, realizou-se a técnica de difracção de raio X e a microscopia electrónica de varrimento (*SEM*), sendo que, estas duas técnicas de caracterização só foram realizadas para as amostras que apresentaram melhores propriedades termoeléctricas, pois são técnicas que envolvem equipamentos mais dispendiosos e de, algum, difícil acesso.

Dos resultados obtidos verificou-se que o recozimento é muito importante no aumento da transmitância dos filmes, sendo isto fundamental para obter filmes cristalinos. A espessura das diferentes camadas é também essencial no controlo das propriedades eléctricas dos filmes, sendo que, para as técnicas de deposição utilizadas, principalmente na evaporação térmica resistiva, é bastante complicado controlar a espessura do material a depositar, dificultando a reprodutibilidade das amostras. É importante referir também que, para esta técnica de deposição, ocorre uma grande probabilidade da existência de uma desuniformidade na deposição do filme, que pode levar a erros, principalmente na medição da espessura das amostras. Por estes motivos seria de extrema importância o estudo destas estruturas/ligas utilizando outras técnicas de deposição, técnicas essas,

que apresentem um maior controlo sob estes parâmetros (por exemplo pulverização catódica - sputtering), ou então a realização de um estudo da uniformidade das amostras.

Para uma melhor e mais fácil visualização dos resultados obtidos fez-se uma tabela resumo, onde se pode verificar quais as melhores amostras e quais as suas respectivas propriedades termoeléctricas, sendo que de todas as propriedades termoeléctricas estudadas optou-se por só apresentar aquelas que, para o fim desejado, mais influência têm (Tabela 6.1).

No trabalho realizado concluiu-se que, de todas as amostras estudadas, as amostras que apresentam parâmetros termoeléctricos melhores, ou seja, alto coeficiente de Seebeck, alta condutividade eléctrica e baixa condutividade térmica, são as amostras com a estrutura de WO_3/SnO (óxido de tungsténio/óxido de estranho) e com tratamento térmico de recozimento a 600°C , como é visível na tabela 6.1. Pelo contrário, para a grande maioria das amostras estudadas, as amostras sem qualquer tipo de recozimento são as que apresentam piores resultados, (excepto para a amostra C.C11/E13 – que apesar de não apresentar os melhores resultados termoeléctricos é uma das poucas amostras que apresenta portadores maioritariamente do tipo-p), confirmando-se assim a importância do tratamento térmico das amostras.

No que diz respeito à transmitância e para as amostras de WO_3/SnO , pode-se concluir que esta aumenta com a existência de recozimento (Figura 5.5), e tal como já foi referido isto contribui para se obter filmes cristalinos. No que diz respeito à reflectância, para o mesmo grupo de amostras verifica-se o oposto, logo, esta diminui com a existência de recozimento, ou seja a amostra sem qualquer tipo de recozimento apresenta o valor mais elevado de reflectância.

No que diz respeito ao efeito da espessura das camadas sobre as propriedades termoeléctricas das amostras, pouco se pode concluir, pois este efeito não é tão visível como o do recozimento. Muitos materiais vêm as suas propriedades termoelectricas melhoradas com o recozimento mas depende muito do material que se quer depositar, alguns apresentam melhores propriedades termoeléctricas com o aumento da espessura e noutros ocorre o inverso. No caso do WO_3/SnO , e observando, por exemplo, a condutividade (Tabela 6.1) verifica-se que quando a espessura da SnO aumenta a condutividade aumenta também (amostra C.C4/E15), sendo mesmo esta a amostra em que se obteve valores de condutividade mais elevados, o mesmo se verifica quando se diminui a espessura de WO_3 (amostra C.C2/E12). Pode-se então concluir que, neste caso em concreto, o WO_3 contribui para o efeito resistivo da amostra e, por isso, quando a espessura deste diminui aumenta o valor da condutividade.

Tabela 6.1: Tabela conclusiva, onde são apresentados as melhores amostras e as suas propriedades termoelétricas.

Amostra	S ($\mu\text{V/K}$)	PF	Condutividade (Ωcm) ⁻¹	Mobilidade $\text{cm}^2/\text{V.s}$	Concentração cm^{-3}
(-)NiO/V₂O₅ (C.C8/E7) R1-400°C	$-2,80 \times 10^{+2}$	$3,48 \times 10^{-7}$	$4,44 \times 10^{-3}$	---	---
NiO/V₂O₅(+) C.C11/E13 N	$6,25 \times 10^0$	$5,88 \times 10^{-9}$	$1,50 \times 10^{-1}$	$9,85 \times 10^{+1}$	$-9,91 \times 10^{+16}$
(+)V₂O₅/Ta₂O₅ C.E1/C13 R1-400°C	$-2,64 \times 10^{+2}$	$5,30 \times 10^{-8}$	$7,61 \times 10^{-4}$	---	---
(+)V₂O₅/Ta₂O₅ C.E1/C13 R2-500°C	$-3,37 \times 10^{+2}$	$3,05 \times 10^{-6}$	$2,67 \times 10^{-2}$	$5,84 \times 10^{-1}$	$6,52 \times 10^{+13}$
(-)WO₃/SnO C.C2/E12 R3-600°C	$-1,20 \times 10^{+2}$	$3,41 \times 10^{-6}$	$2,37 \times 10^{-1}$	$1,72 \times 10^0$	$-3,68 \times 10^{+14}$
(+)WO₃/SnO C.C3/E14 R3-600°C	$-3,15 \times 10^{+2}$	$1,23 \times 10^{-6}$	$1,24 \times 10^{-2}$	$1,45 \times 10^0$	$2,80 \times 10^{+13}$
WO₃/SnO(+) C.C4/E15 R3-600°C	$-1,37 \times 10^{+2}$	$8,06 \times 10^{-6}$	$4,32 \times 10^{-1}$	$1,36 \times 10^0$	$-1,06 \times 10^{+15}$

Concluiu-se também que as amostras são cristalinas sendo o WO₃ predominante nas amostras de WO₃/SnO e o V₂O₅ predominante nas amostras de V₂O₅/Ta₂O₅ e NiO/V₂O₅. Os grãos são visíveis na morfologia superficial tendo valores inferiores a 50nm e um crescimento preferencial perpendicular ao substrato.

Em termos futuros importa aprofundar a caracterização estrutural de modo a controlar a composição dos diferentes elementos, e saber como estes influenciam as características elétricas. Para a aplicação em elementos termoelétricos é necessário desenvolver material tipo-p. Os resultados obtidos confirma o carácter tipo-p da amostra NiO/V₂O₅ N, no entanto o valor do potencial termoelétrico é demasiado baixo. Deste modo é necessário aprofundar o estudo desta liga no sentido de aumentar em simultâneo a sua condutividade elétrica e o potencial termoelétrico. Em termos de material tipo-n os resultados obtidos para além de inovadores são também bastante promissores.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROWE, D.M., Thermoelectric Handbook, Macro to Nano Taylor & Francis Group, 2006.
- [2] <http://dc405.4shared.com/doc/JYIzNtj0/preview.html> (consultado a 15 de Julho de 2012)
- [3] <http://engenhalogia.wordpress.com/2009/10/05/efeito-termoeletrico/> (consultado a 18 de Janeiro de 2012)
- [4] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/532358/Seebeck-effect> (consultado a 18 de Janeiro de 2012)
- [5] <http://www.peltier-info.com/tims.html> (consultado a 22 de Janeiro de 2012)
- [6] <http://www.sabereletronica.com.br/secoes/leitura/739> (consultado a 18 de Janeiro de 2012)
- [7] <http://www.tetech.com/FAQ-Technical-Information.html#1> (consultado a 18 de Janeiro de 2012)
- [8] Strazza, Fabricio e Riberi, Midusaukas, “Projecto de uma micro-adega climatizada de baixo consumo” Tese de Mestrado, Rio de Janeiro: 2004
- [9] Snyder, G. Jeffrey, “Small Thermoelectric Generators”, The Electrochemical Society Interface, 2008 pág. 54-56
- [10] L.M. Goncalves, P. Alpuim, Gao Min, D.M. Rowe, C. Couto, J.H. Correia, “ Optimization of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin filmes deposited by co-evaporation on polyimide for thermoelectric applications”, Vacuum 82 (2008), pág. 1499–1502
- [11] G. Lavareda, “ Deposição de uma película fina de Al utilizado a técnica de evaporação térmica assistida por canhão de electrões”, Trabalho prático nº4, 2011
- [12] <http://www.engr.uky.edu/~cense/equipment/ebeam.html> (consultado a 2 de Abril de 2012)
- [13] Barros, Raquel, “ Desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p para aplicação em transístores de filme fino” Tese de Mestrado, Lisboa: FTC-UNL, 2009
- [14] Barros, Ana, Vignoli, Lucas, Pereira, Igor, “Nanotecnologia Relacionada aos Processos de Deposição a Vácuo” Revista Tecnologia & Cultura nº13 pág 78 a 84, 2011

- [15] http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/evaporation.htm (consultado a 20 de Fevereiro)
- [16] Z.R. Dai et al "Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation" *Advanced Functional Materials*, nº 13 pág. 9-24
- [17] http://www.etafilm.com.tw/PVD_Thermal_Evaporation_Deposition.html (consultado a 4 de Abril de 2012)
- [18] Santos, Rafael, "Produção e desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais termoelétricos" Tese de Mestrado, Lisboa: FTC-UNL, 2011
- [19] http://www.icmm.csic.es/fis/english/evaporacion_resistencia.html (consultado a 21 de Abril de 2012)
- [20] http://www.angstromengineering.com/resistive_thermal_evaporation.html (consultado a 21 de Abril de 2012)
- [21] Andrade, Maria "Análise da morfologia e da resistência ao desgaste de revestimentos de TiAlSiN efectuados por PVD" Tese de Mestrado, Porto: FEUP 2008
- [22] Gaspar, Diana, "Desenvolvimento de células solares de Si nano-estruturado para aplicação em azulejos solares", Tese de Mestrado, Lisboa: FTC-UNL 2010
- [23] <http://www.nndb.com/people/130/000099830/> (consultado a 30 de Março de 2012)
- [24] <http://tau.nanophys.kth.se/cmp/hall/node5.html> (consultado a 2 de Maio de 2012)
- [25] Meneses, Cristiano, "Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raio-X" Tese de Doutoramento, Fortaleza: Universidade Federal do Ceará 2007
- [26] Martins, Nuno, "A microscopia electrónica de varrimento na caracterização de materiais – fundamentos teóricos", (consultado a 2 de Maio de 2012), disponível em <http://home.utad.pt/~ume/Fundamentos%20Te%F3ricos.pdf>
- [27] http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/fesem_types_of_signals.htm (consultado a 17 de Setembro de 2012)
- [28] J. Araújo, "Apontamentos da cadeira de Biologia I, Universidade de Évora", 2003

Anexos

ANEXO A – ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DAS AMOSTRAS DE WO₃/SNO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RECOZIMENTO

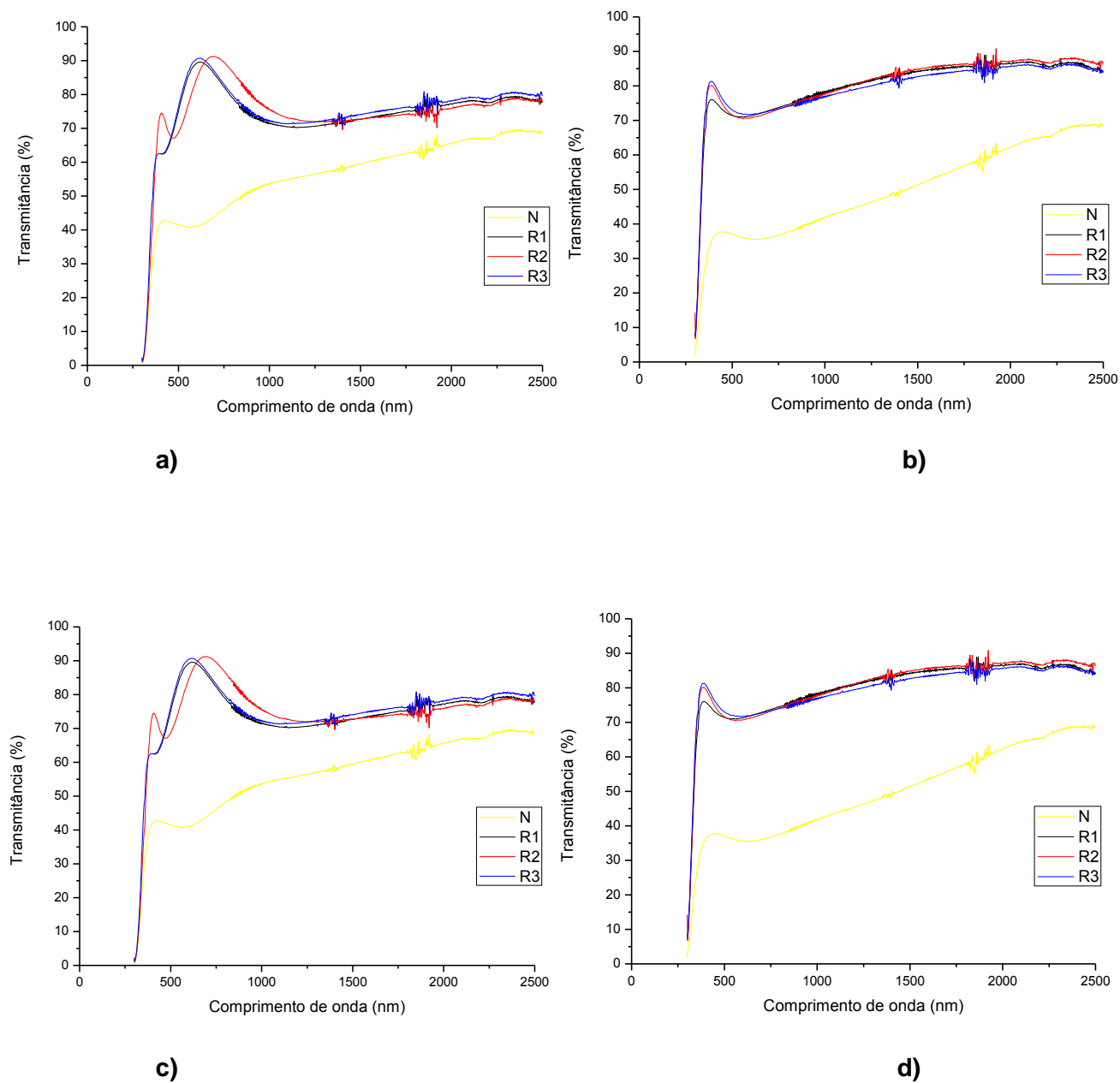


Figura 8.1: Espectros de transmitância das amostras de WO₃/SnO recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. **a)** Amostra C.C1/E11; **b)** Amostra C.C2/E12; **c)** Amostra C.C3/E14 e **d)** Amostra C.C4/E15.

ANEXO B – ESPECTROS DE REFLECTÂNCIAS DAS AMOSTRAS DE WO₃/SNO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RECOZIMENTO

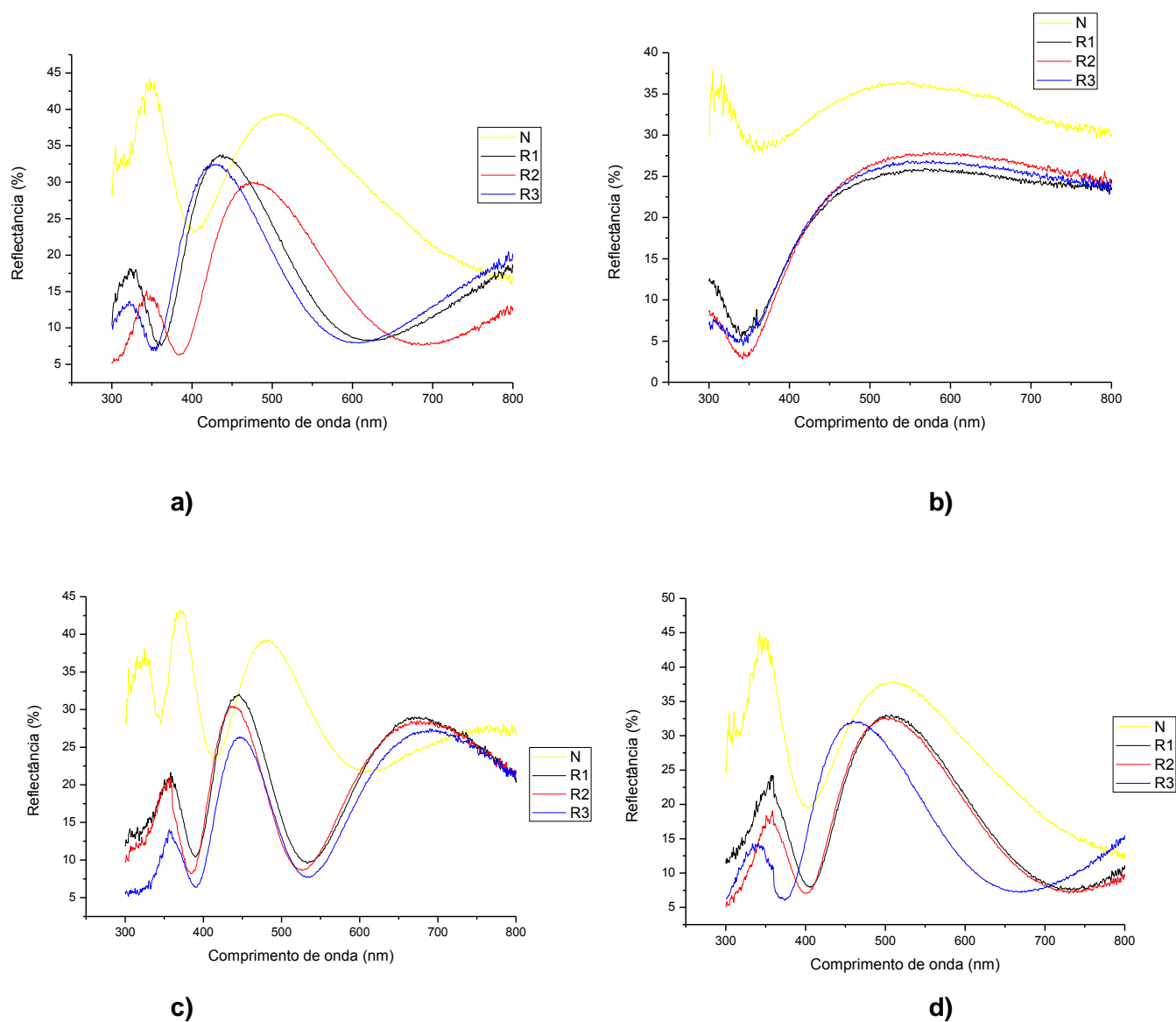


Figura 8.1: Espectros de reflectancia das amostras de WO₃/SnO recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. **a)** Amostra C.C1/E11; **b)** Amostra C.C2/E12; **c)** Amostra C.C3/E14 e **d)** Amostra C.C4/E15

ANEXO C – ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DAS AMOSTRAS DE $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RECOZIMENTO

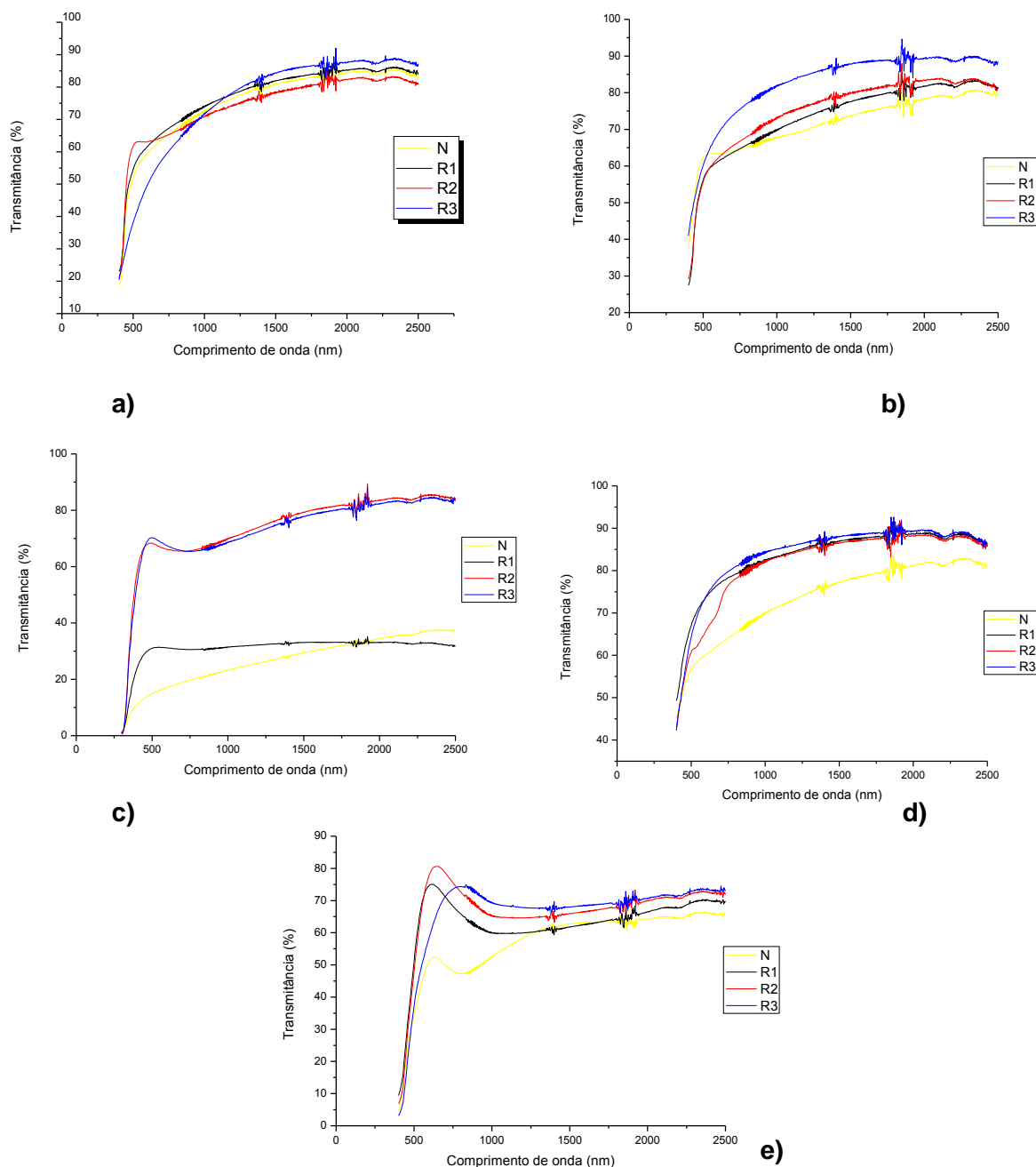


Figura 8.1: Espectros de transmitância das amostras de $\text{NiO}/\text{V}_2\text{O}_5$ recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. **a)** Amostra C.C7/E9; **b)** Amostra C.C8/E7; **c)** Amostra C.C9/E8; **d)** Amostra C.C10/E10 e **e)** C.C11/E13

ANEXO D – ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE NiO/V₂O₅ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RECOZIMENTO

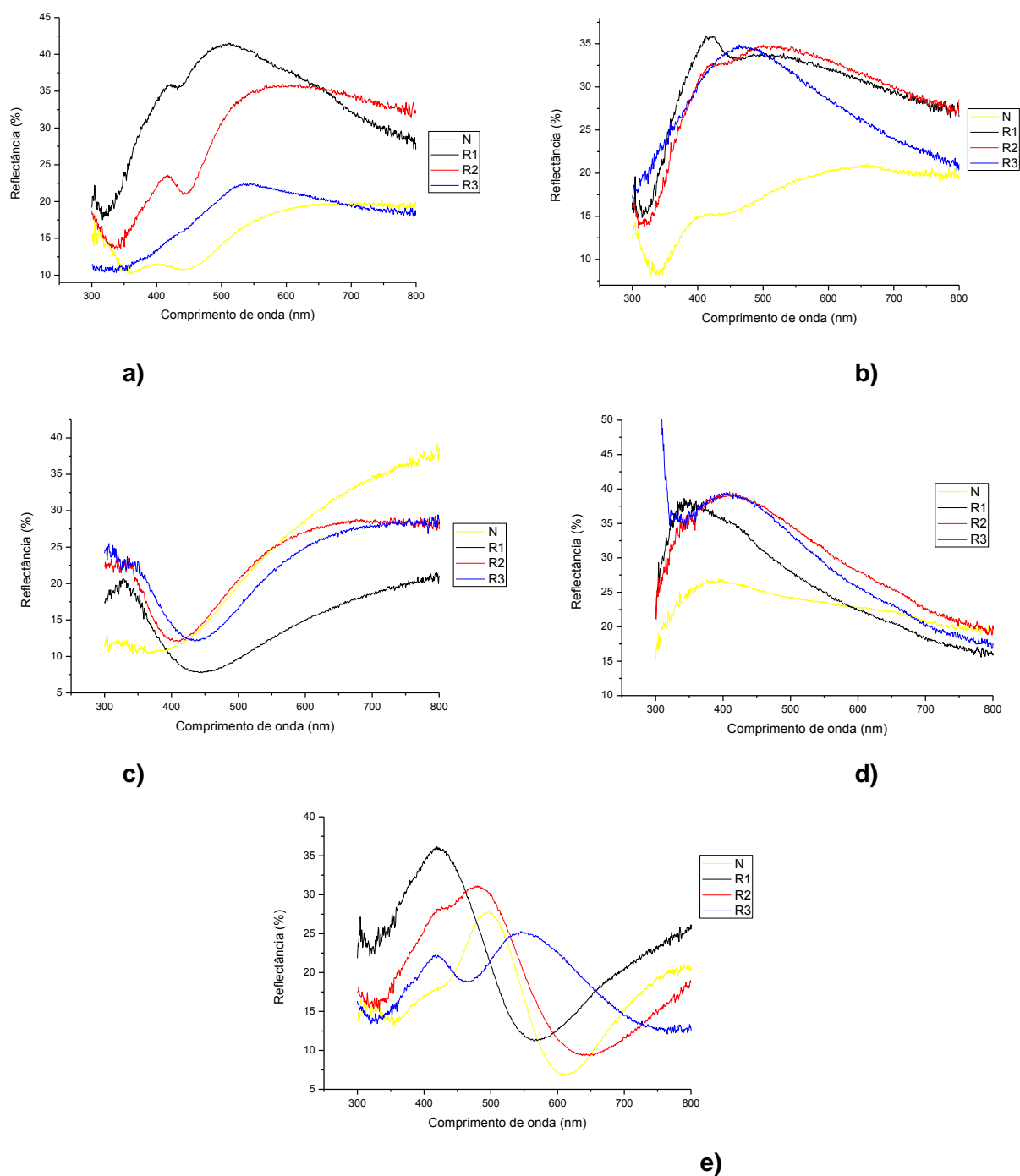


Figura 8.1: Espectros de reflectância das amostras de NiO/V₂O₅ recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. **a)** Amostra C.C7/E9; **b)** Amostra C.C8/E7; **c)** Amostra C.C9/E8; **d)** Amostra C.C10/E10 e **e)** Amostra C.C11/E13.

ANEXO E – ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DAS AMOSTRAS DE V_2O_5/TA_2O_5 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RECOZIMENTO

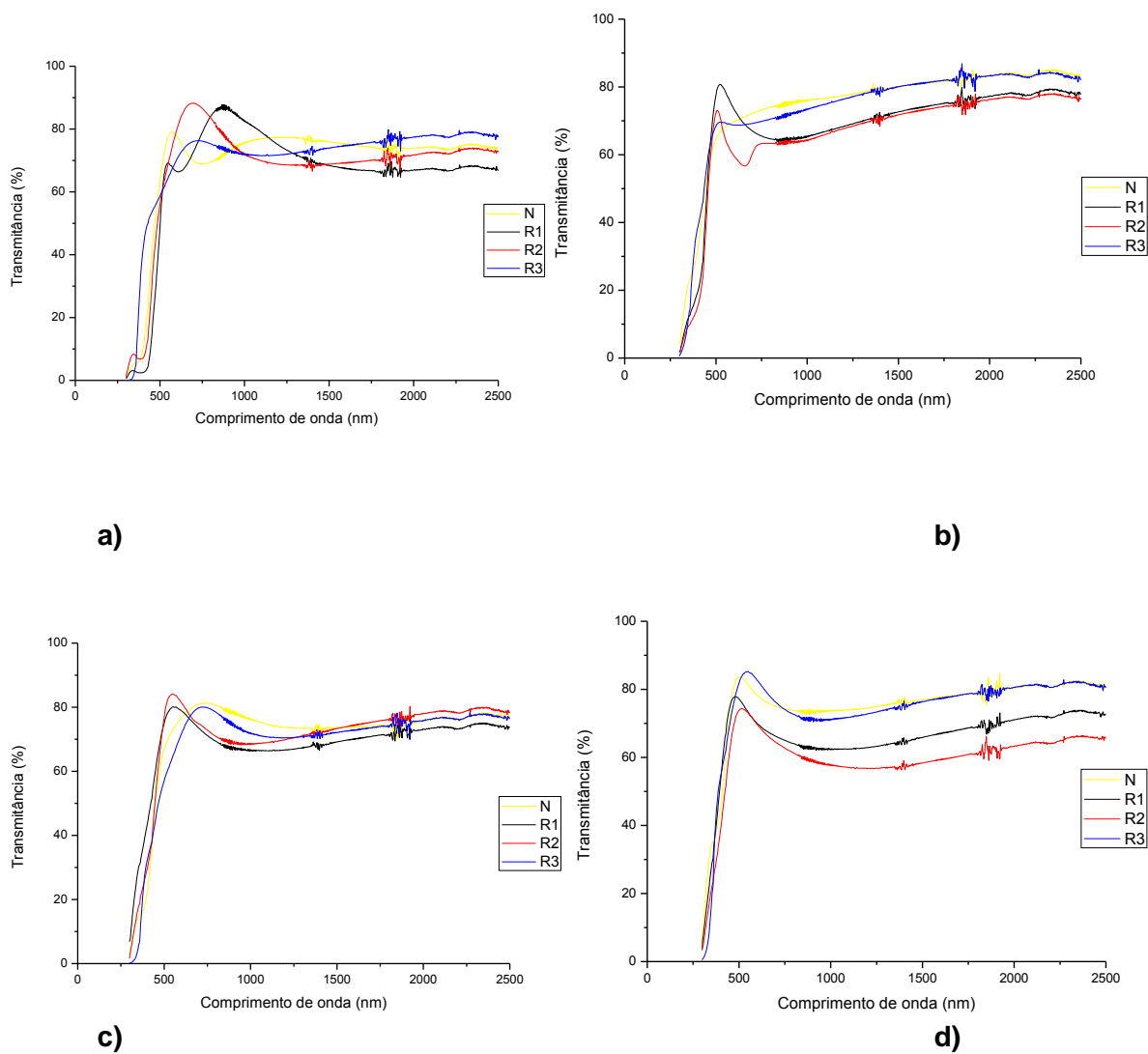


Figura 8.1: Espectros de transmitância das amostras de V_2O_5/TA_2O_5 recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. **a)** Amostra C.E1/C13; **b)** Amostra C.E2/C14; **c)** Amostra C.E3/C15 e **d)** Amostra C.E4/C16.

ANEXO F – ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DAS AMOSTRAS DE V_2O_5/Ta_2O_5 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RECOZIMENTO

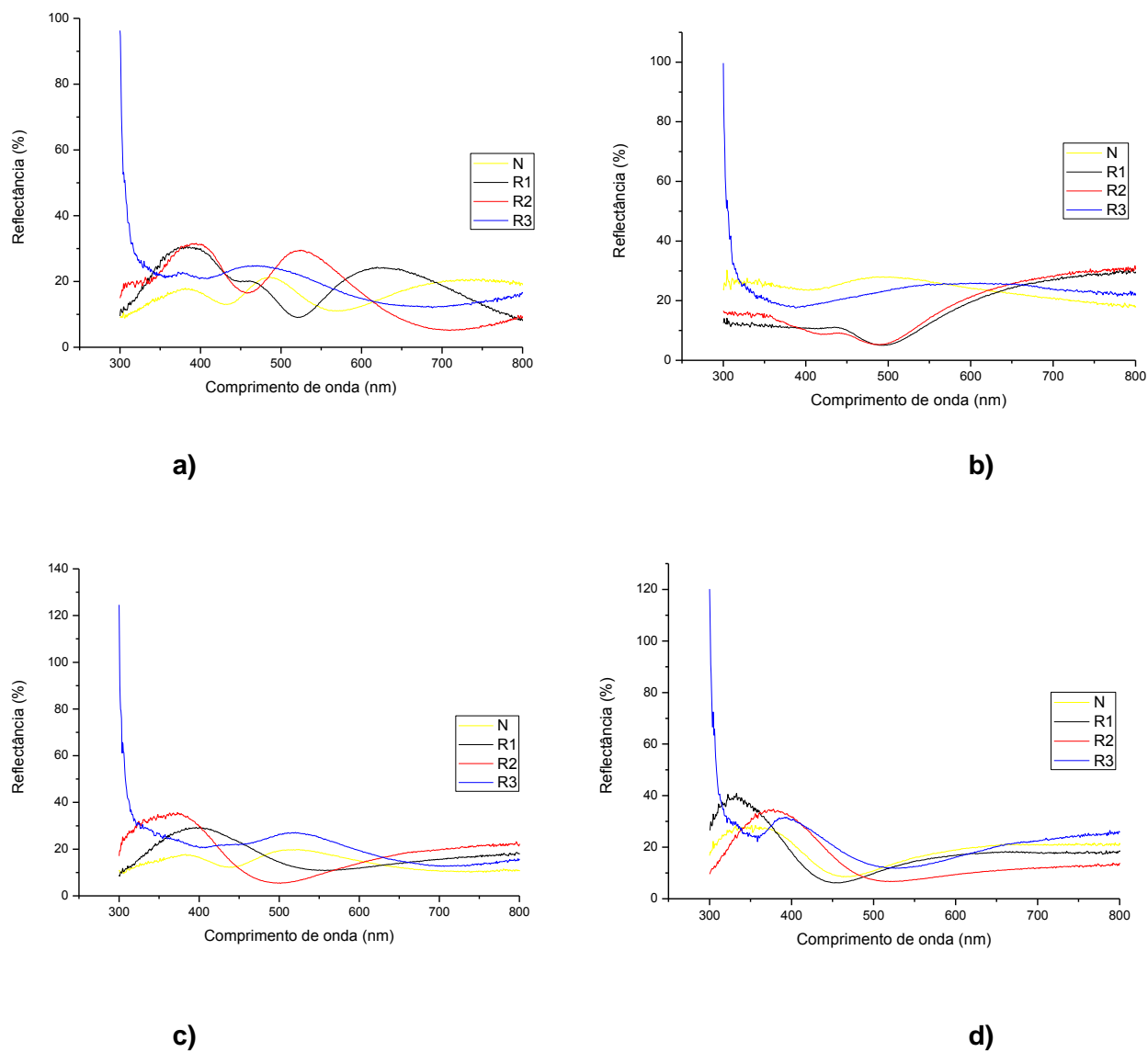


Figura 8.1: Espectros de reflectância das amostras de V_2O_5/Ta_2O_5 recozidas a diferentes temperaturas e com diferentes espessuras. **a)** Amostra C.E1/C13; **b)** Amostra C.E2/C14; **c)** Amostra C.E3/C15 e **d)** Amostra C.E4/C16.